

# **Untersuchung der nichtlinearen Absorption organischer Farbstofflösungen mit ultrakurzen Laserimpulsen**

**Inaugural-Dissertation**  
zur Erlangung der Doktorwürde  
des Fachbereichs Physikalische Chemie  
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

---

vorgelegt von  
**Klaus Schildbach**  
aus Lienz

**Marburg/Lahn 1976**

---



# **Untersuchung der nichtlinearen Absorption organischer Farbstofflösungen mit ultrakurzen Laserimpulsen**

**Inaugural-Dissertation**  
zur Erlangung der Doktorwürde  
des Fachbereichs Physikalische Chemie  
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von  
**Klaus Schildbach**  
aus Lienz

**Marburg/Lahn 1976**



Vom Fachbereich Physikalische Chemie der  
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am .06.10.76.

Tag der mündlichen Prüfung am .19.10.76.

Berichterstatter: Prof. Dr. F. P. Schäfer

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Bäßler

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                             | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Einleitung                                                                               | 1     |
| 2. Literaturüberblick über nichtlineare Absorptionsmessungen an Farbstofflösungen           | 4     |
| 3. Vorversuche mit Einzelimpulsauswahl und einem blitzlampengepumpten Verstärker            | 8     |
| 3.1. Aufbau des Laseroszillators                                                            | 8     |
| 3.2. Aufbau der Einzelimpulsauswahl                                                         | 11    |
| 3.2.1. Lasergetriggerte Funkenstrecke als Schalter                                          | 11    |
| 3.2.2. Photodiodengetriggertes Krytron als Schalter                                         | 13    |
| 3.3. Aufbau des blitzlampengepumpten Verstärkers                                            | 16    |
| 3.4. Verstärkungsmessungen                                                                  | 18    |
| 3.4.1. Kleinsignalverstärkung bei einfachem Durchlauf                                       | 18    |
| 3.4.2. Mehrfachdurchgangssystem                                                             | 22    |
| 3.5. Diskussion eines verbesserten Konzeptes                                                | 24    |
| 4. Vorversuche mit einem stickstofflasergepumpten Verstärker                                | 25    |
| 4.1. Aufbau und Verstärkungsmessung                                                         | 25    |
| 4.2. Messung von Impulsdauer und Bandbreite                                                 | 32    |
| 5. Messungen der nichtlinearen Absorption von ultrakurzen Impulsen in DODCI und CV Lösungen | 34    |
| 6. Auswertung                                                                               | 39    |
| 6.1. Ratengleichungsmodelle                                                                 | 39    |

|                                                                    | Seite |
|--------------------------------------------------------------------|-------|
| 6.1.1. Modell I, $\tau \ll t_R$                                    | 43    |
| 6.1.2. Modell II, $\tau_F \gg \tau \gg t_R$                        | 49    |
| 6.2. Vergleich und Diskussion der beiden<br>Ratengleichungsmodelle | 53    |
| 6.3. Vergleich mit den Experimenten                                | 58    |
| 7. Zusammenfassung                                                 | 69    |
| Literaturverzeichnis                                               | 70    |
| Anhang                                                             | 72    |

## 1. Einleitung

Die Erzeugung von kurzen Pulsen mit Hilfe von passiv gütegeschalteten Farbstofflasern hat wegen der kontinuierlichen Durchstimmbarkeit der Wellenlängen und der erreichbaren extrem kurzen Pulsdauern im Subpikosekundenbereich ein großes experimentelles Interesse hervorgerufen. Eine umfassende Literaturübersicht findet man in [1].

Vom theoretischen Standpunkt aus ist es besonders interessant, daß hier die Impulsdauer offensichtlich nicht wie z.B. bei Festkörperlasern durch die Fluoreszenzabklingdauer der sättigbaren Absorber begrenzt wird, da diese bei den üblicherweise verwendeten Farbstoffen einige Nanosekunden beträgt. Eine erste Erklärung dieses Phänomens wurde von G.H.C. New [2,3] in einer Theorie angegeben, die besonders das Verhalten von blitzlampengepumpten, phasengekoppelten Farbstofflasern mit einem einfachen Ratengleichungsansatz beschreibt. Der grundsätzliche Unterschied zu Festkörperlasern wird dadurch erklärt, daß hier ein einzelner Puls während eines Umlaufs im Resonator nicht nur die Absorption, sondern wegen des höheren Wirkungsquerschnittes für stimulierte Emission auch die Verstärkung sättigen kann. Andererseits kann aber auch die Verstärkung während eines Umlaufs immer wieder auf ihren ursprünglichen Wert gepumpt werden, da die Zeitkonstante für den Inversionsaufbau bei

konstanter Pumpleistung gleich der Fluoreszenzabklingdauer ist.

Bei Vernachlässigung aller Relaxationsprozesse während der Impulsdauer zeigt es sich, daß dann Absorption und Verstärkung im Wesentlichen nur von der Energie des Pulses abhängen, wobei die Kleinsignaltransmissionen, das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte und die Verhältnisse von Umlaufzeit im Resonator zur Fluoreszenzabklingdauer des Absorber- und Verstärkermediums als Parameter eingehen. Bei geeigneter Wahl dieser Parameter kann man nun Lösungen finden, in denen die Gesamtenergie eines Pulses nach einem Umlauf konstant bleibt, während andererseits aber die Vorderflanke seines Intensitätsprofils durch das Ausbleichen des Absorbers und die Rückseite durch Sättigung des Verstärkers immer mehr aufgestellt werden und so die Pulsdauer verkürzen.

Diese Theorie wurde noch durch H.A. Haus [4,5] erweitert, der zusätzlich auch den Einfluß der spektralen Filterung untersuchte, die die nach New möglichen Pulsformen stark einschränkt.

Eine andere Annäherung an das Problem wurde von B.K. Garside and T.K. Lim vorgenommen [6,7]. Hier werden Absorber und Verstärker als zwei Zweiniveausysteme vereinfacht, deren Wechselwirkung mit dem Lichtfeld durch die vollständigen Bloch- und Maxwellgleichungen für

den Resonanzfall und in der "slowly-varying envelope"-Näherung beschrieben werden. Es wird dann die cw-Lösung hergeleitet und untersucht, bei welchen Parametern diese Lösung instabil wird, also unter welchen Bedingungen hier der modengekoppelte Betrieb einsetzen kann. Diese Betrachtungsweise läßt also auch kohärente Effekte zu, die eine untere Grenze für die nach dem Ratengleichungsmodell immer kürzer werdende Pulsdauer bilden könnten. Andererseits kann aber die Entstehung des Impulszuges aus einer Instabilität nur mit Computerhilfe und damit ohne physikalische Anschaulichkeit ermittelt werden.

Alle drei Theorien sagen also Bedingungen voraus, bei deren Einhaltung ultrakurze Impulse erzielt werden sollten. Die experimentelle Überprüfung erfolgte dagegen bis jetzt nur qualitativ und an einzelnen Punkten.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, den Teilaspekt des Ausbleichens der üblicherweise benutzten sättigbaren Absorber 3,3'-Diäthyloxadicarbocyaninjodid (DODCI) und Cresylviolett (CV) durch ultrakurze Impulse experimentell zu überprüfen und das Ergebnis mit den vorhandenen Theorien zu vergleichen.

(Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren dieser Substanzen werden in Fig. 20, S. 65, wiedergegeben.)

## 2. Literaturüberblick über nichtlineare Absorptions- messungen an Farbstofflösungen

Die Messung der nichtlinearen Absorption organischer Farbstofflösungen hat einen breiten Niederschlag in der Literatur gefunden. (Eine Übersicht über ältere Arbeiten geben z.B. M. Hercher et al. [8].)

Man kann hierzu sehr verschiedene experimentelle Techniken anwenden, von denen einige im Folgenden grob umrissen und in drei Hauptgruppen eingeteilt werden sollen.

Ia. Eine Methode besteht darin, den Farbstoff mit einem Laserpuls anzuregen und dann das Kleinsignaltransmissionsverhalten mit einem zweiten schwachen Probepuls, meist doppelter Wellenlänge, mit variabler Verzögerung abzutasten [9,10,11].

b. Der Probepuls kann auch durch Selbstphasenmodulation in ein spektrales Kontinuum umgewandelt werden, wenn er bei genügend hoher Intensität in eine geeignete Flüssigkeit fokussiert wird [12,13,14] und so die Aufnahme des zeitlichen Verlaufs des gesamten Absorptionsspektrums ermöglichen.

c. Schließlich kann der Probepuls auch durch das Licht einer Blitzlampe ersetzt werden, um z.B. mit Hilfe einer Streak-Kamera ebenfalls die zeitliche Änderung des Absorptionsspektrums zu ergeben [15].

Zur Anregung des Farbstoffes wurden in dieser Gruppe

ultrakurze Impulse von Rubin- oder Neodymlasern verwendet, und man konnte damit die Relaxation des Systems insbesondere nach Durchlauf der Pumppulse untersuchen.

Für die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Substanzen DODCI und CV ergaben sich mit diesen Messungen die folgenden Parameter:

| Substanz            | Meßgröße                                                                             | Wert    | Autoren | Methode<br>U.a. |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|-----------------|
| DODCI in<br>Äthanol | Fluoreszenz-<br>abklingdauer<br>$\tau_F$                                             | 1.15 ns | [14]    | Ib              |
| CV in<br>Methanol   | Fluoreszenz-<br>abklingdauer<br>$\tau_F$                                             | 5.5 ns  | [10]    | Ia              |
|                     | Relaxations-<br>zeit $\tau_{21}$ für<br>den 2. ange-<br>regten Singu-<br>lettzustand | 30 ps   | [10]    | Ia              |

Außerdem wurde von CV auch das Kleinsignalabsorptionsspektrum im ersten angeregten Singulettzustand nach Methode Ia ermittelt [10]. Als Pump- und Probepuls dienten hier zwei  $N_2$ -lasergepumpte Farbstofflaser, und die Auswertung erfolgte unter "steady-state" Bedingungen.

## II. In einer weiteren Gruppe von Experimenten [8,17,18,19]

wurde die Transmission des Pumplichtes selbst untersucht. Es wurden allerdings gütegeschaltete Rubin-laser-Pulse oder stickstofflasergepumpte Farbstoff-laser-Pulse mit der Dauer von einigen Nanosekunden verwendet. Die Auswertung konnte daher unter "steady-state" Annahmen erfolgen.

Leupold und König [19] untersuchten so auch DODCI in Äthanol und fanden eine geringe Abhängigkeit der Transmissionskurven von der spektralen Bandbreite des Pumplichtes. Dieser Effekt war aber viel kleiner als z.B. bei Cryptocyanin und wurde durch spektrales "hole-burning" gedeutet.

## III. Eine dritte Gruppe von Experimenten schließlich beschreibt die Transmission von Pumplichtimpulsen im Pikosekundenbereich, wie sie ja im modenkoppelnden Absorber tatsächlich vorhanden sind. Der Unterschied zu den beiden vorherigen Gruppen liegt darin, daß hier eventuell auch Nichtlinearitäten mit erfaßt werden können, die durch kohärente Effekte entsprechend der Theorie von Lim und Garside [6,7] vielleicht auftreten.

In dieser letzten Gruppe gibt es Messungen von Girard und Michon [20] mit Neodymlaserpulsen an dem Kodakfarbstoff 9740. Die Auswertung erfolgte numerisch nach einem

Dreineiveau-Ratengleichungsmodell, in dem allerdings die Rolle der stimulierten Emission nicht ganz klar ist, da für sie der gleiche Wirkungsquerschnitt wie für Absorption eingesetzt wurde.

In einer für das gegenwärtige Problem besonders interessanten Arbeit von Arthus, Bradley und Roddie [21] wurden schließlich auch Energietransmissionsmessungen an DODCI innerhalb des Resonators eines Farbstofflasers im modengekoppelten Betrieb durchgeführt. Hierzu wurde vor die Absorberzelle eine dünne Folie in  $45^\circ$  zur Resonatorachse angeordnet und die an der Vor- und Rückseite der Folie reflektierten Impulse miteinander verglichen. Eine theoretische Auswertung wurde aber nicht vorgenommen, da dieses Experiment mehr qualitativ die auch durch Absorptionsmessungen gesicherte Erzeugung von Photoisomeren während des Aufbaus des Impulszuges im Resonator demonstrieren sollte. Die Entstehung von Photoisomeren mit einer langwellig verschobenen Absorptionsbande wird auch als Grund dafür angesehen, daß sich DODCI auch noch bei größeren Wellenlängen, wo der Ausbleicheffekt sehr klein sein sollte, als guter Absorberfarbstoff erweist.

In der vorliegenden Arbeit wurden nun ähnliche Energietransmissionskurven wie in [21] gemessen. Die Messung erfolgte aber außerhalb des Resonators und mit Einzelpulsen, um den Einfluß von Photoisomeren und Triplett-

übergängen auszuschalten. Diese Einzelpulse wurden außerdem verstärkt, um die Absorption möglichst weit in die Sättigung zu treiben. Darüberhinaus wurde eine genaue Überprüfung der Wellenlängenabhängigkeit durchgeführt, um so quantitativ insbesondere auch den Einfluß der stimulierten Emission genauer zu beschreiben.

### 3. Vorversuche mit Einzelimpulsauswahl und einem blitzlampengepumpten Verstärker

#### 3.1. Aufbau des Laseroszillators

Zur Erzeugung der modengekoppelten Pulse wurde ein blitzlampengepumpter Farbstofflaser benutzt. Die Farbstoffküvette aus einer 10 cm langen Quarzglaskapillare von 3,5 mm Innendurchmesser war an den Enden mit Zu- und Ablaufstutzen versehen und durch Brewsterfenster abgeschlossen.

Um eine möglichst gleichmäßige Pumplichtverteilung zu erzielen, wurde eine Wendelblitzlampe verwendet. Bei 10 torr Xenongasfüllung lag ihre Selbstdurchbruchspannung bei 10 kV. Die Lampe wurde in der üblichen Weise über eine hintereinandergeschaltete triggerbare Dreielektrodenfunkenstrecke (Signalite TG-127) und einen 1  $\mu$ F Siemenskondensator meist bei 16 kV betrieben. Die Anstiegszeit

lag dann bei 1  $\mu$ s.

Es wurde auch "simmermode" Betrieb mit einer Vorionisierung durch eine kontinuierliche Gleichspannungsentladung von 2 kV Brennspannung versucht. Die Anstiegszeit verbesserte sich dadurch jedoch kaum, da sie vor allem durch die verhältnismäßig hohe Induktivität der Wendellampe begrenzt war. Außerdem führte die Gleichspannungsentladung zu einer zu starken Erwärmung der Lampe, da nur die Farbstofflösung und die Metallteile des Lasers durch einen Thermostaten gekühlt wurden. Ohne "simmermode" war die Repetitionszeit des Oszillators dann auf etwa 1,5 Minuten begrenzt. Der kreiszylindrische Reflektor hatte zunächst eine polierte Aluminiumoberfläche. Eine zwanzigprozentige Senkung der Laserswellenpumpenergie ergab sich nach einer mehrfachen Auftragung und Trocknung einer Schicht aus einem Brei von "Kodak white reflectance standard powder" und Wasserglas [A. Müller, private Mitteilung]. Der Resonator wurde aus einem R = 100% Spiegel mit aufgesetzter Absorberzelle von 1 mm Dicke und einem R = 70% Auskoppelspiegel gebildet. Bei einer Farbstofflösung von  $3 \cdot 10^{-5}$  M/l Rhodamin 6 G in H<sub>2</sub>O + Ammonix (3%) konnte die Wellenlänge mit zur Resonatorachse gedrehten Zeiss Interferenzfiltern von 4 nm passiver Bandbreite kontinuierlich von 590 - 615 nm durchgestimmt werden.

Um möglichst kurze und strukturfreie Pulse zu erhalten,

wurden verschiedene Resonatorlängen getestet und die entstandenen Impulszüge mit einer schnellen Photodiode (TVHR.06 der Firma LEP, Limeil) und einem SODERN Oszillographen (S-501) von 5 GHz Bandbreite oder auch mit einem Tektronix-519 Oszillographen untersucht. Wegen der Vielzahl der möglichen veränderbaren Parameter und der gegenüber der Pulsdauer verhältnismäßig langsamen Anstiegszeit des Meßsystems von etwa 150 ps bzw. 500 ps können dabei nur mehr qualitative Entscheidungen gefällt werden.

Gute Ergebnisse wurden mit einer Resonatorlänge von 45 cm und einer Anordnung erzielt, in der der Auskoppelspiegel dem Laserkopf ganz dicht benachbart war. Die Absorberkonzentration war  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$  bei 590 nm - 598 nm,  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$  bei 600 nm - 610 nm und  $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$  bei 615 nm.

Ein typisches Oszillogramm der erhaltenen Impulszüge zeigt Fig. 1.

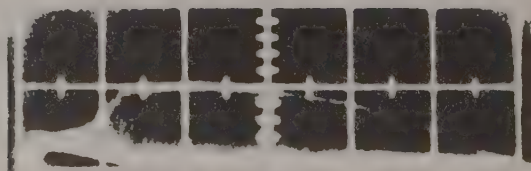


Fig. 1 Modengekoppelter Impulszug bei 605 nm  
Ablenkgeschwindigkeit: 200 ns/Skt.

### 3.2. Aufbau der Einzelimpulsauswahl

Zur Auswahl eines einzelnen Impulses aus dem ganzen Impulszug wurde eine KD\*P Pockelszelle (Electro Optic Developments PC-18) mit etwa 5 kV Halbwellenspannung zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren verwendet. Die Ansteuerung der Pockelszelle mit einem Rechteckspannungsimpuls war hier etwas schwieriger als bei Festkörperlaseren, da man infolge der kurzen Impulsabstände von 3 ns schnellere Anstiegszeiten benötigt. Andererseits sind die Ansprüche an die Synchronisationsgenauigkeit wegen der größeren Anzahl von Pulsen nicht so groß. Es wurde eine lasergetriggerte Funkenstrecke und ein photodiodengetriggertes Krytron als Schalter für den Rechteckimpuls getestet.

#### 3.2.1. Lasergetriggerte Funkenstrecke als Schalter

Den Aufbau und die Schaltung der lasergetriggerten Funkenstrecke gibt Fig. 2 wieder. Ein Teil des Laserstrahls wurde mit einer Linse von  $f = 15 \text{ mm}$  gebündelt und durch eine durchbohrte Stahlelektrode auf eine zweite Elektrode aus Wolfram fokussiert. Dadurch entstand durch thermische Elektronenemission und Vorionisierung des Füllgases (Preßluft von 5 Atü) eine Funkenentladung, und die Pockelszelle erhielt einen Rechteckspannungsimpuls von der doppelten Laufzeit und der halben Ladespannung des Koaxialkabels  $L_1$ . Die An-

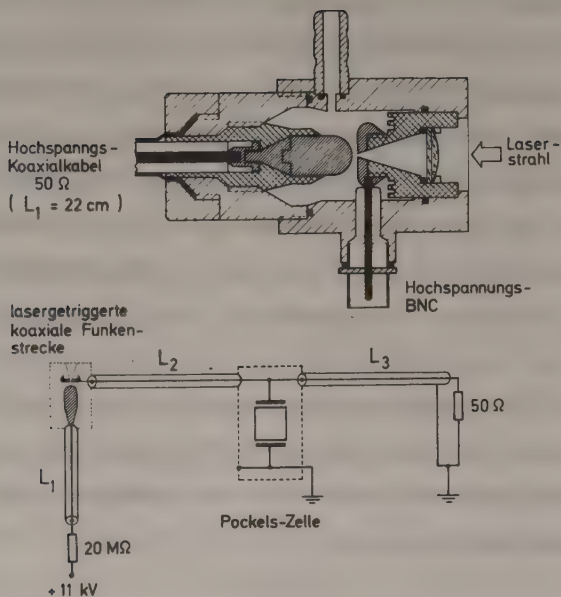


Fig. 2 Aufbau und Schaltung der lasergetriggerten Funkenstrecke

stiegszeit des Rechteckimpulses wird durch den Quotienten aus der Induktivität der Funkenstrecke und der charakteristischen Impedanz des Kabels gegeben und lag, wegen des kleinen Elektrodenabstandes von etwa einem Millimeter, unter einer Nanosekunde. Der Einsatzpunkt der Entladung wurde mit einem  $N_2$ -lasergepumpten Farbstofflaser getestet [22]. Dabei ergaben sich ein Jitter

unter einer Nanosekunde und eine gegenüber in der Literatur beschriebenen ähnlichen Funkenstrecken außerordentlich kleine Schwellenenergie von 2  $\mu$ J. Diese befriedigende Funktion der Funkenstrecke hing allerdings stark von der Justierung des Laserstrahls und des Fokusabstandes von der Auftreffelektrode ab, der deshalb durch ein Gewinde optimiert werden konnte. Um die Justierungsprobleme zu vereinfachen, wurde auch der Einsatz eines photodiodengetriggerten Krytrons als Schaltermechanismus untersucht.

### 3.2.2. Photodiodengetriggertes Krytron als Schalter .....

Krytrons der Firma EG&G sind vorionisierte gasgefüllte Entladungsröhren mit sehr kurzen Schaltzeiten und steilen Stromanstiegszeiten. Die Selbstdurchbruchspannung des Anodenkreises liegt bei etwa 5 kV und die zum Zünden benötigte Gitterspannung bei 500 V. Diese Gitterspannung wurde an einem 10 k $\Omega$  Arbeitswiderstand direkt an der Kathode einer schnellen Photodiode (ITT F4018) entnommen und über einen Schutzwiderstand dem eng benachbarten Krytron zugeführt. Dadurch zündete das Krytron und entlud einen C = 500 pF Kondensator über die Koaxialleitung. Durch die vorher spannungslose Koaxialleitung wanderte damit ein negativer Spannungsimpuls mit schnellem Anstieg und langsamem exponentiellen Abfall. Die Anstiegszeit wird nämlich durch den Quotienten aus der Induktivität der Entladungsstrecke

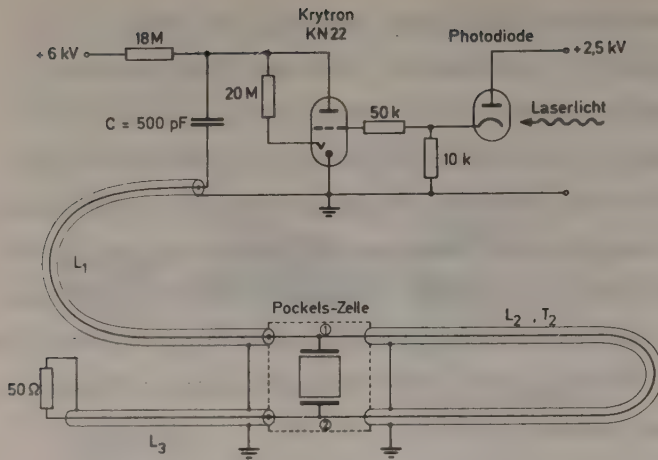


Fig. 3 Schaltung des Krytrons

und der charakteristischen Impedanz des Kabels von  $50 \Omega$  gegeben (und lag bei etwa einer Nanosekunde), während die Abklingkonstante  $T$  durch  $T = RC = 25 \text{ ns}$  bestimmt wird. Der negative Spannungsimpuls erreichte nun zuerst die eine Elektrode (1) der Pockelszelle während Elektrode (2) noch auf Erdpotential lag. Die Pockelszelle wurde damit zwischen gekreuzten Polarisatoren lichtdurchlässig und zwar so lange, bis der Spannungsimpuls nach der Laufzeit  $T_2 = 3 \text{ ns}$  im Kabel  $L_2$  auch die Elektrode (2) erreicht hatte. Da für  $T_2 \ll T$  die Spannung an der Elektrode (1) in der Zwischenzeit nur geringfügig kleiner geworden war, lagen dann nämlich wieder beide Elektroden auf fast gleichem negativen Potential, das mit  $T$  gegen Null abklang. Die Öffnungs-

zeit wurde also durch die Laufzeit  $T_2$  im Kabel  $L_2$  bestimmt, und die Spannungsdifferenz zwischen den Pockelszellenelektroden während dieser Zeit war gleich der vollen Ladespannung des Kondensators. Der Kondensator mußte dabei so dimensioniert werden, daß einerseits  $RC \gg 3$  ns war, andererseits aber die für die Entladung durch das Krytron maximal zulässige Energie nicht überschritten wurde. Im Prinzip hätte der Kondensator auch vor dem  $50 \Omega$  Abschlußwiderstand des Systems angeordnet werden können. Damit kann der Schalter etwas einfacher koaxial aufgebaut werden, aber andererseits liegt dann die Pockelszelle dauern unter Hochspannung und das Krytron wird bei der Entladung zusätzlich durch die im Koaxialkabel gespeicherte Energie belastet.

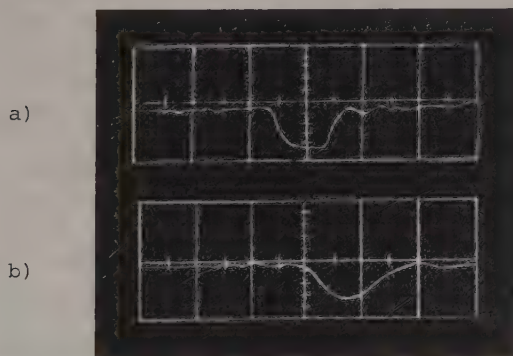


Fig. 4 Oszillogramm des Laserlichts nach Durchtritt durch die Pockelszelle zwischen 2 parallelen Polarisatoren. Ablenkungsgeschwindigkeit 2 ns/Skt.  
a) Ansteuerung mit Funkenstrecke  
b) Ansteuerung mit Krytron

Zum Vergleich der beiden Ansteuerungsmethoden zeigt Fig. 4 ein Oszillogramm des Laserpulses (ohne Modenkopplung) beim Durchtritt durch die Pockelszelle, die zum besseren Vergleich mit der Nulllinie hier zwischen zwei parallelen Polarisatoren angeordnet war.

Man sieht, daß beide Methoden funktionieren. Mit der Funkenstrecke konnten allerdings noch bessere Anstiegszeiten erzielt werden, und die Selbstdurchbruchspannung des Krytrons reichte nicht ganz aus, um die volle Halbwellenspannung der Pockelszelle zu erreichen.

### 3.3. Aufbau des blitzlampengepumpten Verstärkers

Nach einigen Vorversuchen mit linearen und coaxialen Ablationslampen wurde wegen des besseren Wirkungsgrades eine mit 10 Torr Xenon gefüllte Koaxiallampe (Cox 6 der Firma Wingent, Cambridge) zum Pumpen des Verstärkers benutzt. Diese Lampe besteht aus zwei coaxialen Quarzglasrohren von 2 - 3 mm Wandstärke, die an den Enden miteinander verschmolzen sind. Sie haben einen Abstand von einem Millimeter, in dem die Entladung brennt. Als Besonderheit sind an beiden Enden des so gebildeten Entladungsraumes noch ringförmige Ballastvolumina vorgesehen, die die Schockwellen auffangen sollen. Die Länge der Entladung ist 24 cm. Die Länge des inneren Rohres, durch das die Farbstofflösung gepumpt wird, ist 30 cm und sein Innendurchmesser 15 mm. Es wurde an den

Enden durch Verbindungsstücke aus Edelstahl und Quarzglasplatten im Brewsterwinkel abgeschlossen. Ein durchbohrter und innen polierter Aluminiumblock diente gleichzeitig als Reflektor und koaxiale Stromrückführung. Auch hier wurde versucht, die polierte Aluminiumoberfläche durch eine Schicht aus Wasserglas und "Kodak white reflectance standard" zu ersetzen. Im Gegensatz zum Oszillator konnte aber hiermit keine Verbesserung der Laserleistung erzielt werden. Die Lampe wurde wieder über eine triggerbare Funkenstrecke und einen 2,0  $\mu$ F Hochspannungskondensator (High Voltage Components Inc. 5L620-25C) bei 10 - 25 kV Ladespannung gefeuert. Nach einigen Dutzenden von Entladungen zeigte es sich, daß der Jitter zwischen dem Triggerpuls für die Funkenstrecke und dem Durchbruch der Lampe immer größer wurde und so die Synchronisation mit dem Oszillator unmöglich machte. Dieser Jitter konnte aber durch eine pulsförmige Vorentladung in Luftzwischen einer Hilfselektrode und der Hochspannungselektrode der Lampe wieder auf etwa 150 ns begrenzt werden. Dabei schien das UV-Licht dieser Vorentladung entscheidend zu sein, denn wenn der Vorionisationspuls direkt mit der Lampenelektrode verbunden wurde, trat ebenso wie bei Abdeckung des Funkens keine Verbesserung des Jitters ein.

Fig. 5 zeigt die endgültige Schaltung der Verstärkerblitzlampe.

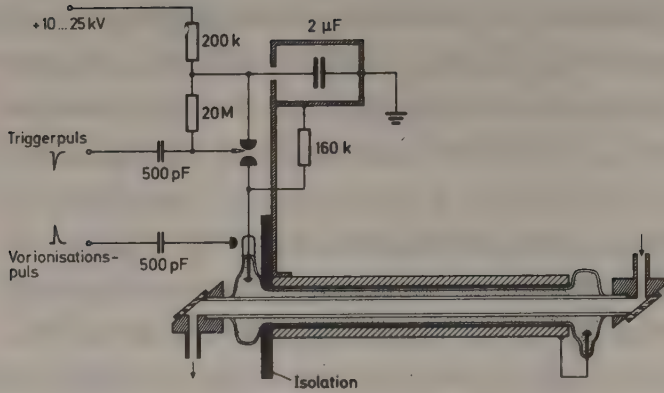


Fig. 5    Schaltung der Verstärkerblitzlampe

Als Laseroszillator betrieben, ergab dieser Aufbau mit einem  $R = 100\%$  Endspiegel und einem  $R = 22\%$  Auskoppelspiegel und einer Farbstofflösung von  $1 \times 10^{-4}$  M/l Rhodamin 6 G in Methanol bei einer Entladung von 480 J einen Laserpuls von 2,2 J Energie und einer Halbwertsbreite von 1,5  $\mu$ s.

### 3.4.    Verstärkungsmessungen

#### 3.4.1.    Kleinsignalverstärkung bei einfachem Durchlauf

Um den optimalen Zeitpunkt für die Verstärkung von Einzelpulsen zu bestimmen, wurde der zeitliche Verlauf der Verstärkung während der Dauer des Pumplichtes gemessen.

Um einerseits das Signal gut vom Untergrund der verstärkten spontanen Emission des Verstärkers unterscheiden zu können, andererseits aber eventuelle Komplikationen durch ultrakurze Impulse zu vermeiden, wurden mit der Pockelszelle aus dem quasikontinuierlichen Oszillatorpuls ein Rechteckimpuls von 3 ns Dauer herausgeschnitten. Ein Teil des Strahls wurde als Referenzsignal von einer Glasplatte auf eine Photodiode reflektiert und der andere Teil nach dem Verstärker über einen Spiegel derselben Photodiode aber mit 5 ns Zeitverzögerung zugeführt. Der Strahlquerschnitt betrug etwa 3 mm (gegenüber einem Durchmesser von 15 mm der Verstärkerküvette). Durch verschiedene Abschwächfilter wurde sichergestellt, daß die Kleinsignalverstärkung gemessen wurde.

Die Zeit zwischen der Zündung der Oszillator- und der Verstärkerblitzlampe konnte durch die Ansteuerung der Hochspannungszündgeräte mit einem entsprechenden Impulsgenerator kontinuierlich verändert werden.

Wenn der Verstärker mit  $1 \cdot 10^{-4}$  M/l Rhodamin 6 G in Methanol und 20 kV Ladespannung betrieben wurde, und der Probestrahl in der Verstärkerachse lag, ergab sich dann der in Fig. 6 dargestellte zeitliche Verlauf. Es wurde hier die "interne" Verstärkung  $V_1$ , d.h. das Verhältnis der Impulshöhen mit und ohne Pumpen des Verstärkers aufgetragen, die also noch nicht die Selbst-

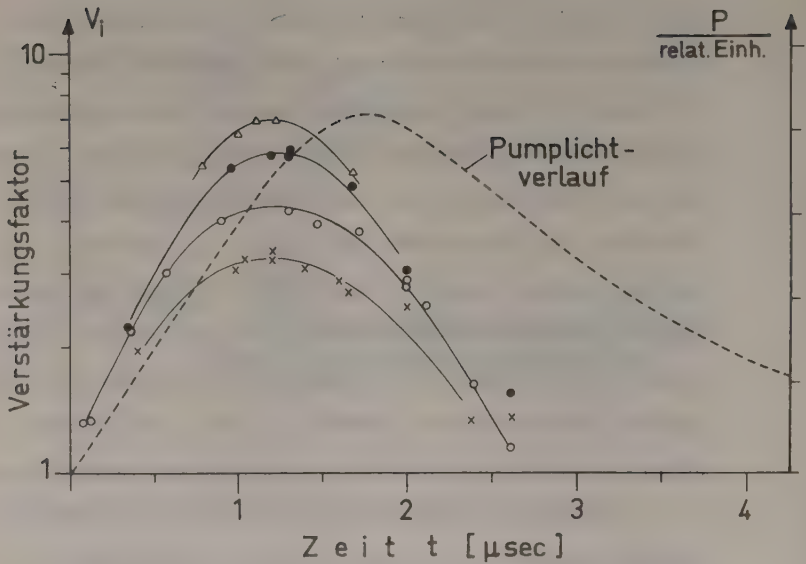


Fig. 6 Zeitlicher Verlauf der Kleinsignalverstärkung  $V_i$  bei verschiedenen Wellenlängen und 20 kV Ladespannung  
 $\Delta$  592 nm,  $\bullet$  602 nm,  $\circ$  605 nm,  $\times$  609 nm.

absorption und sonstige Verluste enthält.

Man sieht, daß die Verstärkung ihr Maximum früher als das Pumplicht erreichte und dann aber vorwiegend durch Tripletverluste wieder schnell abnahm. Unter der Annahme einer räumlich homogenen Verteilung der Inversion und der Besetzungsdichte im Tripletzustand konnte man diesen zeitlichen Zusammenhang zwischen Pumpintensität und Kleinsignalverstärkung recht gut und mit realistischer Größenordnung der Parameter in einem Analogrechner

simulieren. Zu einer exakten Auswertung eignete sich dieses Verfahren aber nicht, weil der Einfluß der sicher vorhandenen verstärkten spontanen Emission auf die räumliche Inversionsverteilung schwer quantitativ anzugeben ist.

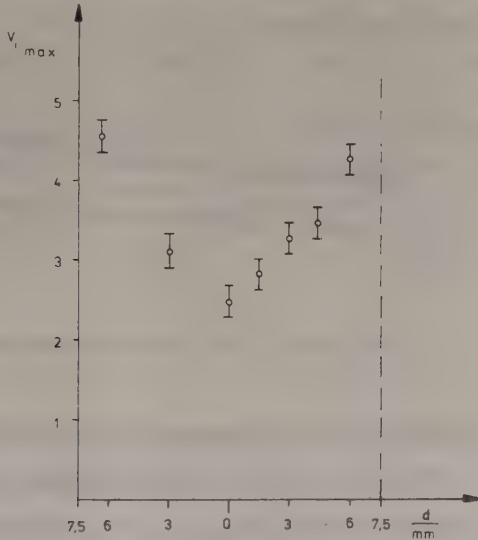


Fig. 7 Maximaler Verstärkungsfaktor  $V_{i, \max}$  bei verschiedenen Abständen  $d$  des Probestrahls von der Verstärkerrohrmitte

In Fig. 7 wird der Verlauf des zeitlichen Maximums der Kleinsignalverstärkung  $V_{i, \max}$  angegeben, wenn der Probestrahl von 3 mm Durchmesser nicht in der Verstärkerachse lag, sondern parallel dazu um den Abstand  $d$  verschoben wurde. Die Messung erfolgte bei  $\lambda = 600 \text{ nm}$  und 14 kV Ladespannung und wieder mit  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$  Rhodamin 6 G in Methanol.

### 3.4.2. Mehrfachdurchgangssystem

Um das gepumpte Volumen und die darin gespeicherte Energie besser auszunutzen, wurde auch ein Aufbau mit achtfachem Durchgang des Pulses durch den Verstärker konzipiert und erprobt.

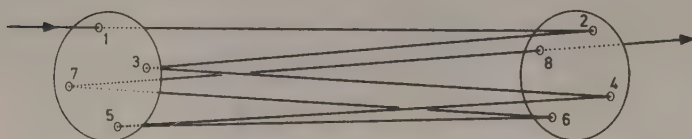


Fig. 8 Strahlengang des Mehrfachdurchgangssystems

Den schematischen Strahlengang ohne Verstärker zeigt Fig. 8. Der Strahl wurde zwischen zwei Hohlspiegeln mit  $R = 4$  m Krümmungsradius,  $a = 1,20$  m Abstand und gemeinsamer optischer Achse hin- und hergeführt, die an den Stellen 1 und 8 für den Strahldurchtritt durchbohrt waren. Da der Verstärker so von selbst anschwingen würde, wurden beide Spiegel mit aufgeklebten Blenden abgedeckt, die nur an den Auftreffpunkten 1 - 8 kreisrunde Öffnungen von 3,5 mm Durchmesser aufwiesen. Die Lage der Öffnungen kann man nach im Anhang angegebenen geometrischen Überlegungen festlegen.

Zur Verstärkungsmessung mit diesem Aufbau wurde ein Teil des Strahls nach jeweils 2 Durchgängen von einer

schräg gestellten Glasplatte wieder auf eine Photodiode reflektiert. Bei 14 kV Ladespannung, 608 nm Wellenlänge und Rechtecksignalen, wie unter 3.4.1. beschrieben, ergaben sich folgende Verstärkungen

| Anzahl der Durchgänge | Verstärkungsfaktor bei 14 kV | Abschwächfaktor für das Signal, wenn der Verstärker nicht gepumpt wird |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 2                     | 3,5                          | 0,75                                                                   |
| 4                     | 5,5                          | 0,65                                                                   |
| 6                     | 10                           | 0,45                                                                   |

Auch dieses System erfüllte also nicht die gesetzten Erwartungen. Der Grund scheint darin zu liegen, daß die Blenden wegen der Divergenz des Laserstrahls und dem langen Lichtweg einen immer größeren Teil des Signals abdeckten und dieser Effekt während der Entladung des Verstärkers noch stark durch thermische Dichtegradienten gesteigert wurde. Andererseits wurde der Untergrund durch verstärkte spontane Emission des Verstärkers immer größer, je größer die Blendenöffnungen gewählt wurden. Bei Entfernung einer der beiden Blenden konnten so auch nur ähnlich geringe Verstärkungswerte bei einem stark gesteigerten Untergrund gemessen werden.

### 3.5. Diskussion eines verbesserten Konzeptes

Trotz des ausgezeichneten Verhaltens des Verstärkerrohres als Laseroszillator, konnten damit also nur ähnlich geringe Verstärkungsraten erzielt werden, wie sie für vergleichbare Durchmesser und Längen auch schon in der Literatur beschrieben worden sind [23,24], wobei Bradley et al. [23] allerdings das Ergebnis durch Verwendung eines dünneren Rohres verbessern konnten. Die Verwendung eines Mehrfachdurchgangssystems führte vermutlich wegen thermischer Schlieren nicht zu einer drastischen Steigerung der Verstärkung.

Diese Diskrepanz zwischen Laser- und Verstärkerverhalten kann sicher durch den Einfluß der verstärkten spontanen Emission erklärt werden, die bei wachsender Pumpleistung immer mehr zu einem Abbau der Inversion führt [25]. Ein Konzept zur Verbesserung der Ergebnisse besteht darin, daß der Verstärkerlösung gleichzeitig auch ein sättigbarer Absorber beigemischt wird, der einerseits die spontane Emission im Verstärker sofort absorbiert, andererseits aber vom Signal gesättigt und damit transparent wird.

In einem Vorversuch wurde der Laserstrahl mit einer  $f = 30$  cm Linse auf das Eingangsfenster des Verstärkers fokussiert und der Verstärkerlösung von  $1 \cdot 10^{-3}$  M/l Rhodamin 6 G in Methanol  $1 - 5 \cdot 10^{-7}$  M/l DODCI beige-mischt. Damit wurde zwar die verstärkte spontane Emission

stark gedämpft, aber die verbesserte Verstärkung konnte die zusätzliche Absorption des Signals noch nicht kompensieren. Ungünstig wirkte sich hier auch die Bildung von Photoisomeren des DODCI aus, deren Absorptionsspektrum gegenüber dem normalerweise vorliegenden Isomerengemisch langwellig verschoben ist. Dadurch wird nämlich gerade die spontane Fluoreszenz mit dem Maximum bei 570 nm weniger und das Signal mit 590 - 610 nm stärker absorbiert.

Dennoch sollte die Durchführung dieses Konzeptes bei einer verbesserten Pumpgeometrie (d.h. kleineren Küvetten-durchmesser) und vor allem bei Optimierung der Leistungsdichte des zu verstärkenden Pulses möglich sein. Auch dazu könnten die im Folgenden gewonnenen Meßdaten für das Ausbleichen des sättigbaren Absorbers beitragen.

#### 4. Vorversuche mit einem stickstofflasergepumpten Verstärker

##### 4.1. Aufbau und Verstärkungsmessung

Die Verstärkungsmessungen zeigen, daß man nur in mehreren Stufen von blitzlampengepumpten Verstärkern zu guten Ergebnissen gelangen könnte [23]. Es wurde deshalb ein einfacherer, in der Literatur durch A.J. Schmidt [26]

angegebener Weg benutzt, in dem ein ganzer phasengekoppelter Impulszug durch einen stickstofflasergepumpten Verstärker geschickt wird.

Da dieser Verstärker nur während weniger Nanosekunden gepumpt wird, so werden gerade ein bis zwei ultrakurze Impulse verstärkt, während der Rest nur als viel schwächerer "Untergrund" vorhanden bleibt.

Im gegenwärtigen Experiment wurde die Verstärkung in zwei Stufen ausgeführt, zwischen denen sich noch ein sättigbarer Absorber  $A_1$  (Kleinsignaltransmission  $10^{-4}$ ) befand, um diesen "Untergrund" etwa mit dem Faktor  $10^{-3}$  abschwächen zu können. Außerdem wurde damit auch die Fluoreszenz der ersten Stufe teilweise absorbiert, deren Verstärkung durch die zweite Stufe sonst zu einer Verminderung der Inversion geführt hätte. Die Energie der in der ersten Stufe verstärkten Einzelpulse wurde dagegen durch den Absorber nur um den Faktor 0,3 abgeschwächt, wobei diese Abschwächung durch die zweite Verstärkerstufe wieder teilweise kompensiert wurde, weil die Verstärkung oberhalb der Sättigung nur noch schwach von der Eingangsenergie abhängt.

Der endgültige Versuchsaufbau ist in Fig. 9 dargestellt. Mit dem in 3.1. beschriebenen blitzlampengepumpten Oszillator wurde ein phasegekoppelter Impulszug von 0.5 - 1  $\mu$ s Dauer erzeugt und durch zwei Linsen  $L_1$  ( $f = 30$  cm)

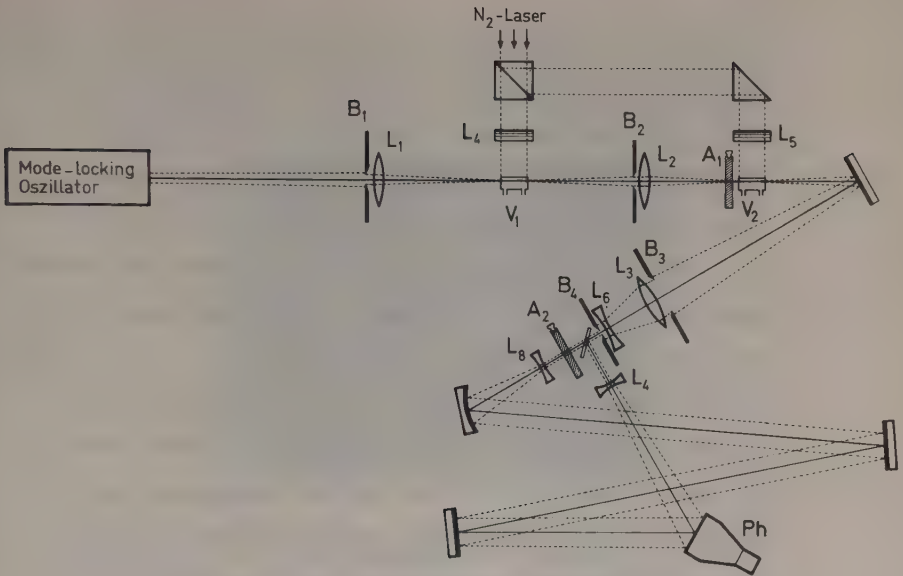


Abb. 9 Endgültiger Versuchsaufbau

$L_1 - L_8$ : Linsen

$B_1 - B_4$ : Blenden

$A_1, A_2$ : Absorberküvetten

und  $L_2$  ( $f = 10$  cm) nacheinander in die beiden transversal gepumpten Verstärkerzellen  $V_1$  und  $V_2$  fokussiert. (Infolge der Divergenz erhielt man Strahltaillen von etwa 0,4 mm Durchmesser.) Die Verstärkerzellen waren 1 cm lang und bestanden aus Edelstahlgehäusen mit Quarzglasfenstern. Ein- und Austrittsfenster für den Farbstofflaserstrahl waren um  $10^\circ$  gegeneinander geneigt, um Rückkopplungen zu vermeiden. Die Verstärkerlösung wurde umgepumpt und bestand aus  $3 \cdot 10^{-3}$  M/l Rhodamin 6 G in Methanol. Der Stickstofflaser (Lambda Physik M100) und das Hochspannungszündgerät für den Oszillator wurden

wieder durch einen Impulsgenerator so angesteuert, daß die Stickstofflaseremission gerade in der Mitte des Farbstofflaserimpulszuges stattfand. Der Stickstofflaserpuls hatte dabei eine Spitzenleistung von etwa 400 kW bei einer Halbwertsdauer von ungefähr 3 ns. Er wurde in einem Strahlenteilerprisma durch frustrierte Totalreflexion in zwei gleiche Strahlen aufgeteilt und mit zwei justierbaren Zylinderlinsen  $L_4$ ,  $L_5$  von  $f = 6$  cm auf den Farbstofflaserstrahl in den Verstärkerzellen fokussiert. Die spontane Fluoreszenz des ersten Verstärkers wurde am 75 cm entfernten Auskoppelspiegel des Oszillators reflektiert und fand, wenn der Oszillator nicht gepumpt wurde, nach der doppelten Laufzeit von 5 ns noch genügend Inversion vor, um zu einem scharfen Peak verstärkt zu werden. Die optimale Verstärkung dieses Peaks wurde als Justierhilfe benutzt, da er dann wegen seiner Orthogonalität zum Auskoppelspiegel und wegen der Blende  $B_1$  kollinear mit dem Farbstofflaserstrahl war. Beim gleichzeitigen Betrieb des Oszillators trat der Superstrahlungsspeak dagegen nicht auf, weil dann schon während des Pumpens immer Farbstofflaserpulse vorhanden waren, die die Inversion in den Verstärkern sofort wieder abbauten. (Für die zweite Verstärkerstufe alleine entstand ebenfalls kein Superstrahlungsspeak, weil der Abstand von 115 cm zum Auskoppelspiegel dafür zu groß war.)

Fig. 10 zeigt die Fluoreszenz und die Superstrahlung der

beiden Verstärker mit und ohne Farbstofflaserpulse, gemessen mit einer Photodiode hinter der Blende  $B_3$ .

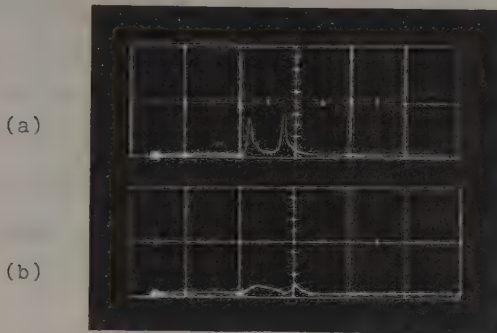


Fig. 10 (b) Oszillogramm der Superstrahlung und (a) ihre Unterdrückung zugunsten der Verstärkung der phasengekoppelten Farbstofflaserpulse. Horizontale Ablenkgeschwindigkeit: 5 ns/Skt., vertikale Ablenkung: relative Einheiten.

Da die phasengekoppelten Impulse mit einer Photodiode und einem Tektronix 519 Oszillographen aufgenommen wurden, betrug die Anstiegszeit des Meßsystems etwa 500 ps gegenüber einer Laserpulsdauer von nur wenigen Pikosekunden. Man nahm damit also eine ballistische Messung vor, in der die Signalhöhe des Oszillographenbildes proportional zur Pulsenergie war. Eine absolute Eichung dieser Beziehung konnte mit einem Kalorimeter (Laser Precision Corporation Rk-3230) durchgeführt werden, indem der Energieinhalt von verstärkten Einzelpulsen gemessen wurde, während eine Glasplatte gleichzeitig einen

bekannten Anteil des Strahls als Referenzsignal auf die Photodiode reflektierte. Die Ausgleichsgerade von Fig. 11 geht nicht durch den Nullpunkt, sondern zeigt noch den geringen Energieuntergrund von nicht verstärkten Impulsen. Wie auch Transmissionsmessungen zeigen, wird die Gesamtenergie des nicht verstärkten Impulszuges durch den Absorber  $A_1$  (bei einer für jede Wellenlänge durch Änderung der Konzentration konstant gehaltenen Kleinsignaltransmission von  $10^{-4}$ ) von 1 - 2 mJ auf Werte unter 2  $\mu\text{J}$  gedämpft.

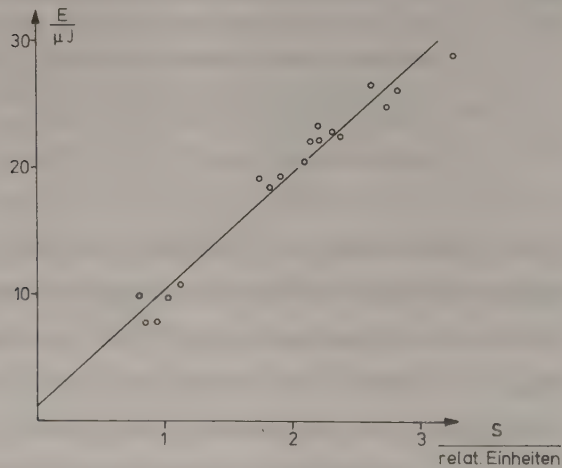
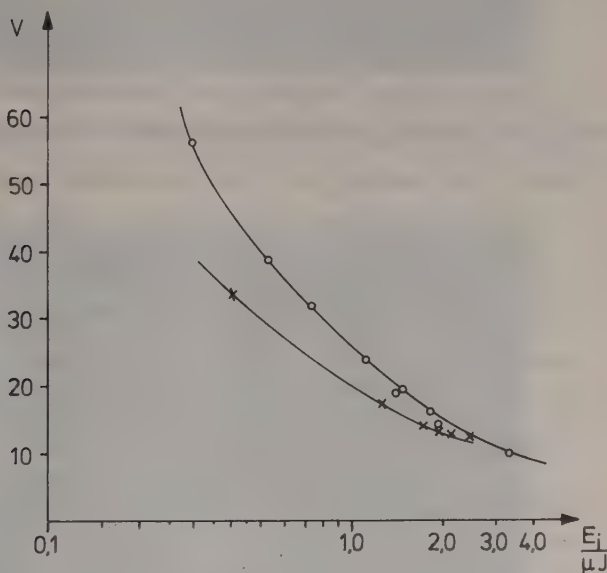


Fig. 11 Eichung der Summe der Signalthöhen  $S$  im Oszillographenbild gegenüber der kalorimetrisch ermittelten Impulsenergie  $E$  von jeweils zwei verstärkten ultrakurzen Impulsen.

Zur Messung der Verstärkung wurden wieder die Impulshöhen

eines vor dem Verstärker mit einer Glasplatte ausgekoppelten Referenzsignals mit denen des durchgehenden Lichtes verglichen. Die Verstärkungsmessung gilt für phasengekoppelte Impulse unter Einschluß aller Verluste, aber ohne Absorber  $A_1$ . Bei sonst gleichem Aufbau wurde einmal nur der Verstärker  $V_1$  mit der gesamten Energie gepumpt und anschließend alle beide mit jeweils etwa der Hälfte der Pumpenergie.



**Fig. 12** Verstärkungsfaktor  $V$  in Abhängigkeit von der Eingangsenergie  $E_i$  bei  $\lambda = 592$  nm,  
 x: nur eine gepumpte Küvette  
 o: beide Küvetten mit jeweils der halben Energie gepumpt.

Da die Energie eines Einzelpulses im phasengekoppelten

Impulszug etwa  $0,7 \mu\text{J}$  betrug, so standen also nach der Verstärkung Pulse von  $20 - 30 \mu\text{J}$  zur weiteren Verfügung. (Ab dieser Größenordnung sind stickstofflasergepumpte Verstärker trotz ihrer außerordentlich hohen Kleinsignalverstärkung gesättigt und stellen für wesentlich höhere Energien keine Alternative zu blitzlampengepumpten dar.)

#### 4.2. Messung von Impulsdauer und Bandbreite

Die Bestimmung der Dauer der ultrakurzen Impulse wurde mit der üblichen Zweiphotonenfluoreszenzmethode in einer gesättigten Lösung von  $\alpha\text{-NPO}$  in Toluol durchgeführt. Die Messung der Fluoreszenzspur erfolgte mit einem Bildverstärker- und optischen "Multichannelanalyzer"-System\*. Dabei wurde einmal der ganze Impulszug (vor der Verstärkung) aufgenommen und zum anderen auch Einzelpulse mit unterdrücktem Untergrund untersucht. Der Unterschied zwischen der Mittelung über alle Impulsdauern des phasengekoppelten Impulszuges und der konstanten Dauer der Einzelpulse in der Mitte des Impulszuges zeigt sich in Fig. 13a und b in der drastischen Reduzierung der Flanke und der Verbesserung des Kontrastverhältnisses.

---

\* Herrn Priv. Doz. Dr. A. Müller sei an dieser Stelle für die Überlassung des OMA-Systems und seine freundliche Hilfe bei dieser Messung ganz herzlich gedankt.

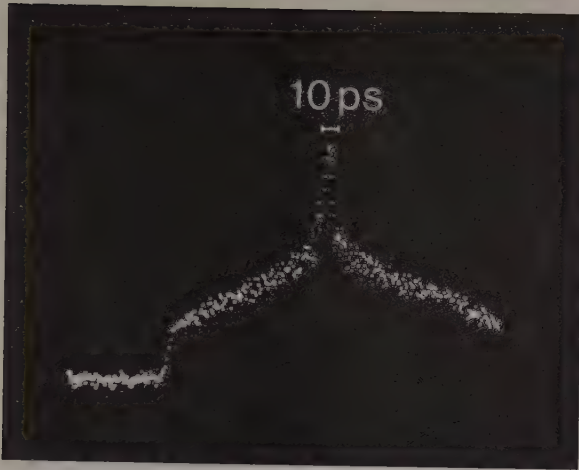


Fig. 13a    Zweiphotonenfluoreszenz des ganzen Impuls-  
zuges (ohne Absorber  $A_1$ , ohne Verstärker)

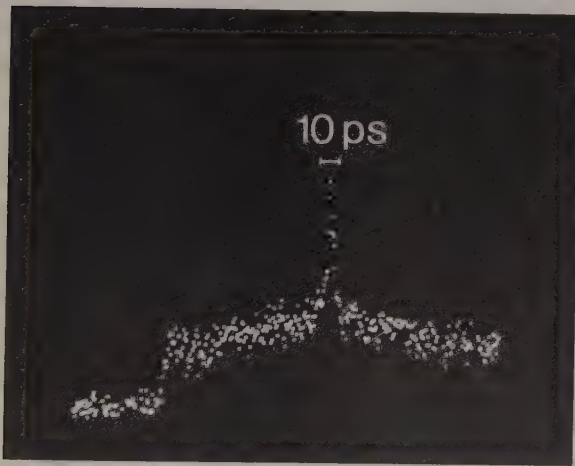


Fig. 13b    Zweiphotonenfluoreszenz von 5 Einzelpulsen  
übereinander (mit Absorber  $A_1$ , mit Verstärkern)

Für Einzelpulse ergaben sich bei verschiedenen Wellenlängen und verschiedenen Konzentrationen des "mode-locking" Absorbers folgende Halbwertsdauern  $\Delta\tau$ :

| $\lambda$ [nm] | Abs.Konz.               | $\Delta\tau$     |
|----------------|-------------------------|------------------|
| 592            | $1,5 \cdot 10^{-5}$ M/l | $6,3 \pm 0,3$ ps |
| 598            | 1,5                     | $3,7 \pm 0,5$ ps |
| 608            | 1,5                     | 7,0 ps           |
|                | 2,5                     | 4,7 ps           |
| 613            | 3,0                     | 5,4 ps           |

Die spektrale Bandbreite der Einzelpulse wurde mit einem Fabry-Perot Etalon im Fernfeld zu 1 - 1,5 nm bestimmt.

##### 5. Messungen der nichtlinearen Absorption von ultrakurzen Impulsen in DODCI und CV Lösungen

Zur quantitativen Messung der nichtlinearen Absorption ist es sehr wichtig, daß die Intensitätsverteilung des Pumplichts über den Querschnitt homogen ist. Hierzu wurde aus dem Laserstrahl nach dem Verstärker 2 ein Zentralteil von etwa einem Fünftel der Querschnittsfläche ausgeblendet, mit einem Teleskop verengt und durch eine Blende mit 300  $\mu$  Durchmesser auf die Absorbermeßküvette  $A_2$  geführt. Der Abstand zwischen Blende und Meßküvette betrug 5 mm, weil dazwischen noch eine schräggestellte Glasplatte zur Erzeugung des Referenz-

signals angeordnet war. Referenz- und Meßlicht wurden schließlich nach einer relativen Verzögerung von 10 ns auf die selbe Photodiode gebündelt (Fig. 8). Um die Ausbleichkurven besser miteinander vergleichen zu können, wurde für jede Wellenlänge immer dieselbe Kleinsignaltransmission durch Änderung der Absorberkonzentration eingestellt.

Es ergaben sich dann die im Folgenden dargestellten Kurven der Fig. 14, 15 und 16 für die Energietransmission  $T$  als Funktion der Eingangsenergiedichte  $W_0$ . (Die gestrichelte Linie ist die in Abschnitt 6.3. angegebene theoretische Kurve, wobei die durchgezogenen Bereiche zur Anpassung benutzt wurden.) Besonders auffällig dabei ist die geringe Wellenlängenabhängigkeit, obwohl bei DODCI z.B. der Absorptionswirkungsquerschnitt zwischen 590 nm und 615 nm um den Faktor 12 kleiner wird (Fig. 20).

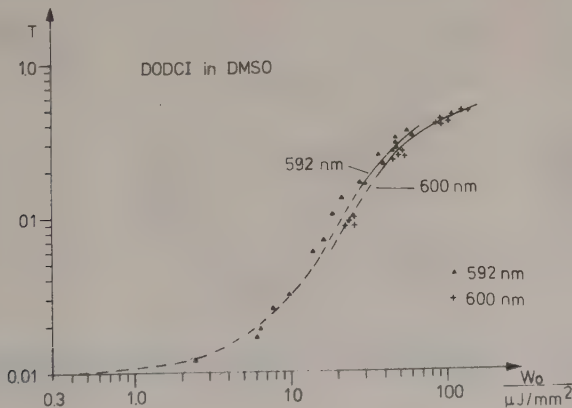


Fig. 14a      Energietransmission von DODCI in DMSO  
bei verschiedenen Wellenlängen

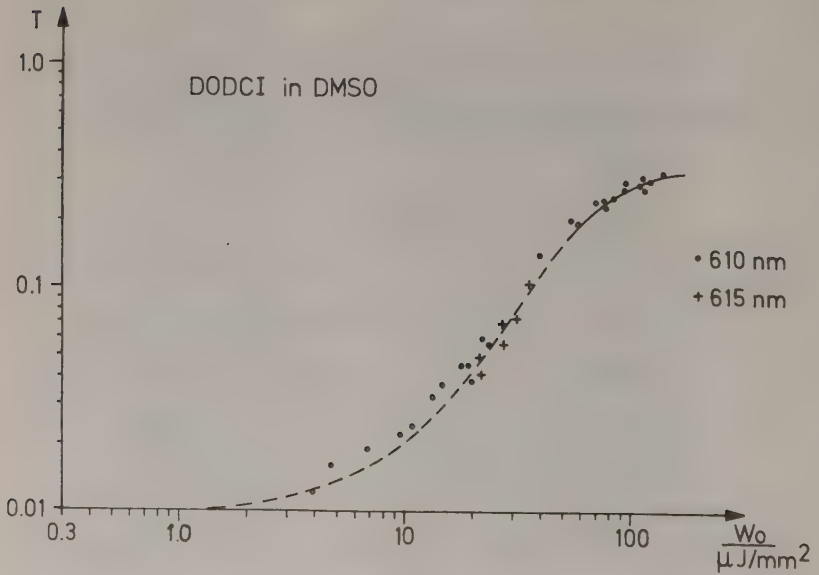
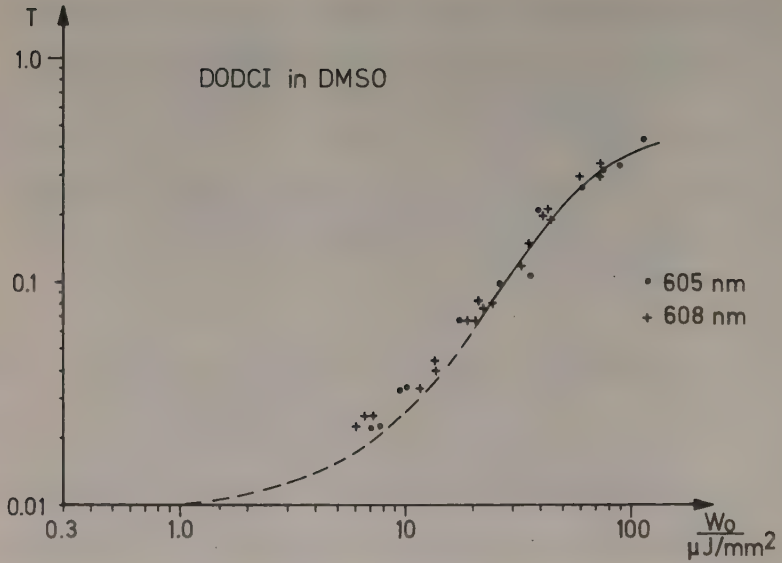


Fig. 14b,c    Energietransmission von DODCI in DMSO  
bei verschiedenen Wellenlängen

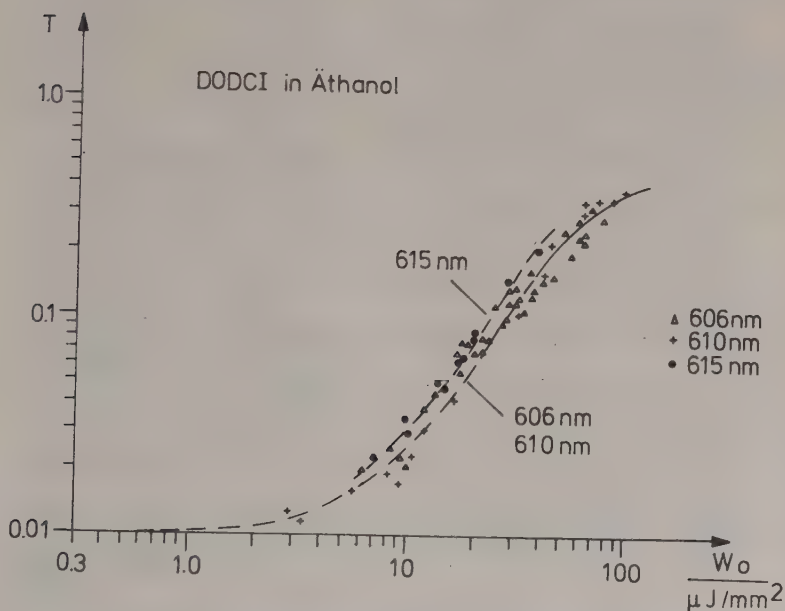
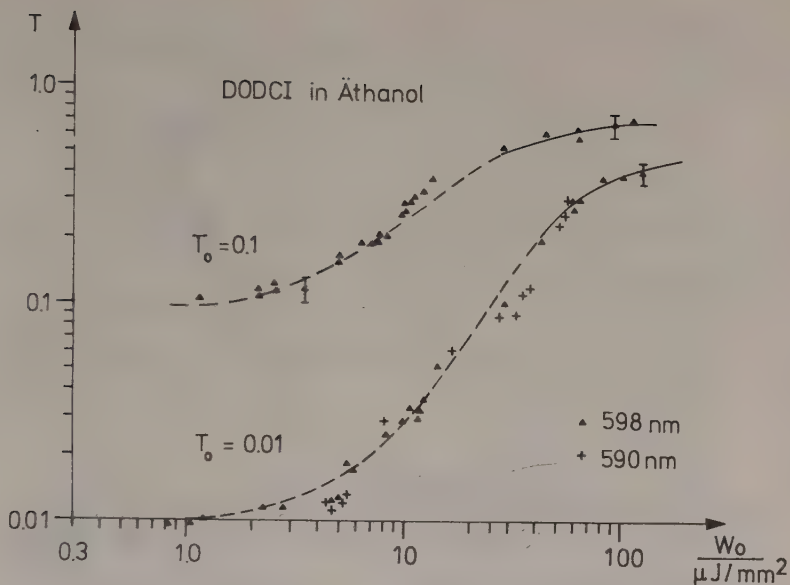


Fig. 15a,b    Energietransmission von DODCI in Äthanol  
bei verschiedenen Wellenlängen

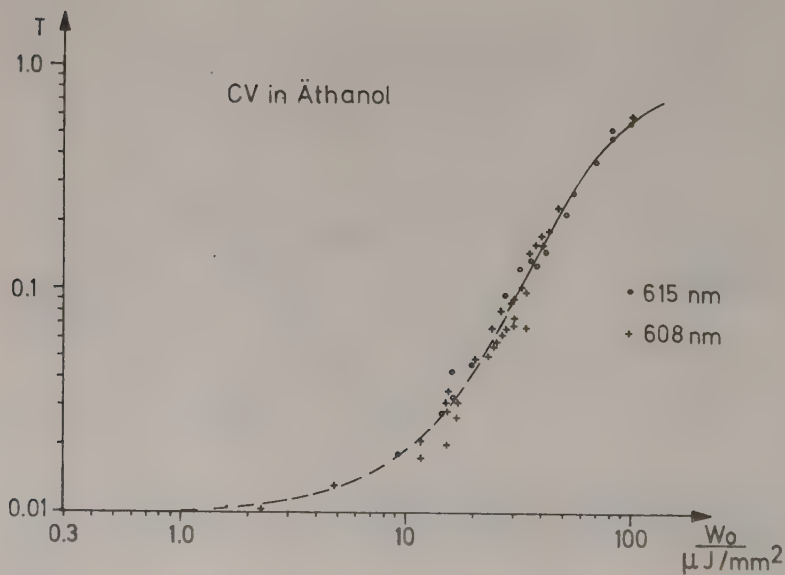
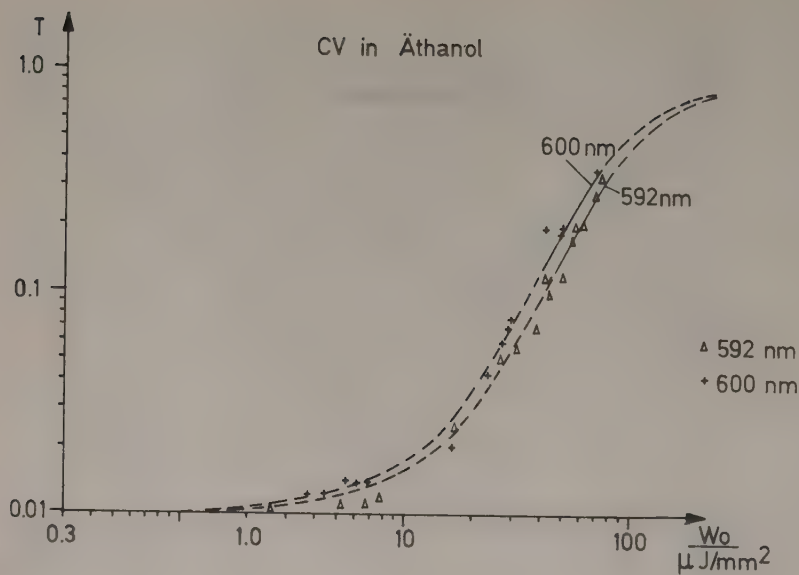


Fig. 16a,b Energie­transmission von CV in Äthanol bei verschiedenen Wellenlängen

## 6. Auswertung

### 6.1. Ratengleichungsmodelle

Zur Deutung der gemessenen Energietransmissionskurven werden im Folgenden zwei plausible Ratengleichungsmodelle untersucht, um anschließend zu ermitteln, welches der beiden den experimentellen Ergebnissen am besten gerecht wird.

Ausgangspunkt der Betrachtung ist das Singulett-Term-system des Absorbermoleküls, da Übergänge in das Triplettsystem ebenso wie die Bildung von Photoisomeren wegen der kurzen Dauer des Anregungspulses bzw. der kleinen Quantenausbeute hier vernachlässigt werden können. Andererseits wird mit einbezogen, daß die elektronischen Singulettzustände jeweils in ein Quasikontinuum von Vibrations- und Rotationsniveaus aufgespalten sind. Die Besetzung dieser Unterniveaus soll durch die Anzahl-dichtefunktion  $p(E)$  für den elektronischen Grundzustand  $S_0$  und  $p^*(E^*)$  für den ersten elektronischen Anregungs-zustand  $S_1$  beschrieben werden. Der Parameter  $E$  bzw.  $E^*$  ist dabei der Abstand des jeweiligen Unterniveaus auf der Energieskala von der Unterkante von  $S_0$  bzw.  $S_1$ . Der Energieabstand der beiden Unterkanten sei dagegen  $h\nu_{el}$ . Es gilt dann

$$\int_0^{\infty} p(E) dE = n$$
$$\int_0^{\infty} p^*(E^*) dE^* = n^*$$

wobei  $n$  und  $n^*$  die Anzahldichten der Absorbermoleküle im Grund- und ersten elektronischen Anregungszustand sind.

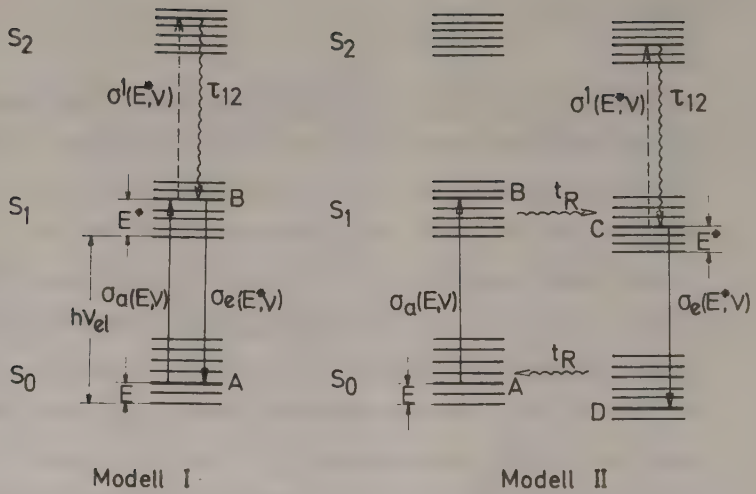


Fig. 17 Thermische Schemata der beiden Ratengleichungsmodelle

Im ungestörten System, das sich im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, ist nur der elektronische Grundzustand  $S_0$  besetzt, und die Besetzung der Unterniveaus kann durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben werden. Sie soll zum Unterschied zur allgemeinen Verteilung  $p$  mit dem Buchstaben  $q$  bezeichnet werden, wobei

$$(1) \quad \int_0^{\infty} q_0(E) dE = N \quad (N: \text{Anzahldichte der Absorbermoleküle})$$

Bei Absorption von Licht der Frequenz  $\nu \geq \nu_{el}$  z.B. können nun nach dem Franck-Condon-Prinzip Übergänge von jedem Unterniveau  $A(E)$  von  $S_0$  in ein geeignetes Unterniveau  $B(E^*)$  von  $S_1$  stattfinden, wobei gelten muß:

$$(2) \quad E^* = E + h\nu - h\nu_{el};$$

Die Wirkungsquerschnitte für diese Übergänge sollen mit  $\sigma^a(E, \nu)$  bezeichnet werden.

Der dem Spektrum entnommene Kleinsignalabsorptionskoeffizient  $\alpha_0(\nu) = \frac{dI}{I dx}$  ergibt sich dann aus einer Überlagerung aller dieser Übergänge zu

$$(3) \quad \alpha_0(\nu) = - \int_0^{\infty} q_0(E) \sigma^a(E, \nu) dE \quad (\nu \geq \nu_{el})$$

Für den langwelligen Teil des Absorptionsspektrums, also für  $\nu < \nu_{el}$ , muß man hier eine Integrationsuntergrenze

eingeführen, da Absorptionsübergänge nach  $S_1$  nur von Niveaus ausgehen können, für die

$$E \geq h\nu_{el} - h\nu = \Delta$$

ist.

$$(4) \quad \alpha_0(\nu) = - \int_{\Delta}^{\infty} q_0(E) \sigma^a(E, \nu) dE \quad (\nu \leq \nu_{el})$$

Nach der Absorption eines Photons ist das Molekül nun nicht mehr im thermischen Gleichgewicht mit seiner Lösungsumgebung, und es wird daher durch Schwingungsrelaxation und gegebenenfalls unter Umordnung der Lösungsmittelmoleküle in der Abklingzeit  $t_R$  aus dem Zustand B in einen Gleichgewichtszustand C übergehen und von dort schließlich durch Fluoreszenz in den Grundzustand zurückkehren.

In einem Quasikontinuum wird dieser Übergang von B zu C durch eine Änderung der Besetzungsdichtefunktion  $p^*(E^*)$  wiedergegeben.

Bei den verwendeten hohen Lichtintensitäten muß man neben der Absorption allerdings auch noch den Konkurrenzprozeß der stimulierten Emission bei der Pumpwellenlänge betrachten. Wie in Fig. 17 angedeutet, kommen dabei sowohl B als auch C als Ausgangsniveaus in Frage, und es hängt vom Verhältnis der Laserpulsdauer  $\tau$  zur Relaxationszeit  $t_R$  ab, welches der beiden Niveaus dabei

bevorzugt wird; d.h. falls  $\tau \ll t_R$  ist, werden während des Laserpulses nur wenige Moleküle relaxieren können und B wird viel stärker besetzt sein als C, während für  $\tau \gg t_R$  C viel stärker besetzt sein und damit überwiegendes Ausgangsniveau für stimulierte Emission sein wird.

Die Größe der Relaxationszeit  $t_R$  hängt stark vom verwendeten Lösungsmittel ab und liegt bei Farbstoffen im allgemeinen im Bereich weniger Pikosekunden [9,11,27]. Für die untersuchten Lösungen von DODCI in Äthanol und DMSO und CV in Äthanol ist  $t_R$  jedoch nicht bekannt. Da die Durchführung der Theorie für  $\tau \sim t_R$  wegen zu vieler unbekannter Parameter nicht möglich wäre, sollen deshalb zuerst die beiden Grenzfälle  $\tau \ll t_R$  (Modell I) und  $\tau \gg t_R$  (Modell II) und ihre Konsequenzen für das Transmissionsverhalten untersucht werden.

#### 6.1.1. Modell I, $\tau \ll t_R$ .....

Dieses Modell wurde im Wesentlichen von Leupold, König et al. [19] zur Deutung der Absorption von DODCI vorgeschlagen. Stimulierte Emission soll hier nur von Niveaus  $B(E^*)$  mit dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma^e(E^*, \nu)$  ausgehen.

In der vorliegenden Arbeit werden außerdem noch Absorptionsübergänge von  $S_1$  nach  $S_2$  mit dem Wirkungsquer-

schnitt  $\sigma^1(E^*, \nu)$  zugelassen, die allerdings  $S_1$  nicht merklich entvölkern und damit also Kleinsignaltransmissionsverhalten zeigen sollen. Diese Annahme wird einerseits durch die sehr kurze Relaxationszeit  $\tau_{21}$  gerechtfertigt, andererseits ergibt sich auch aus den Messungen für die untersuchten Substanzen in Abschnitt 6.3. für die kurzwellige Seite des Absorptionsspektrums, also für  $\nu \geq \nu_{el}$

$$\frac{\int_0^\infty q_O(E^*) \sigma^1(E^*, \nu) dE^*}{\int_0^\infty q_O(E) \sigma^a(E, \nu) dE} \sim 0,05 - 0,2$$

d.h. die Wirkungsquerschnitte für Absorption im angeregten Zustand sind bedeutend kleiner als für die Absorption im Grundzustand.

Dann gilt

$$(5) \quad \frac{dI}{I dx} = - \int_0^\infty p(E) \sigma^a(E, \nu) dE + \int_\Delta^\infty p^*(E^*) \sigma^e(E^*, \nu) dE^* - \int_\Delta^\infty p^*(E^*) \sigma^1(E^*, \nu) dE^*$$

wobei (2)  $E^* \equiv E + h\nu - h\nu_{el}$

$$(6) \quad \Delta \equiv |h\nu - h\nu_{el}|$$

und  $I$  die Photonenpumpdichte der Frequenz  $\nu$  ist.

Die untere Grenze  $\Delta$  für die Integration ergibt sich aus

der Tatsache, daß für  $\nu > \nu_{el}$  Niveaus in  $S_1$  für die  $E^* < \Delta$  ist, nicht durch stimulierte Emission entvölkert werden können. (Für  $\nu < \nu_{el}$  muß man dagegen eine entsprechende Integrationsuntergrenze im ersten Term beachten.)

Da  $E^* = E + \Delta$ , und nach Einstein

$$(7) \quad \sigma^e(E^*, \nu) = \sigma^a(E, \nu) \equiv \sigma(E, \nu) \quad \text{ist, wird aus (1)}$$

$$(8) \quad \frac{dI(\nu)}{dxI(\nu)} = - \int_0^\infty p(E) \cdot \sigma(E, \nu) dE + \int_0^\infty p^*(E+\Delta) \cdot \sigma(E, \nu) dE - \int_0^\infty p^*(E+\Delta) \sigma^1(E+\Delta) dE$$

Für die zeitliche Änderung der Besetzungsdichten gilt dann:

$$(9) \quad \dot{p}(E) = I(\nu) [p^*(E+\Delta) \cdot \sigma(E, \nu) - p(E) \cdot \sigma(E, \nu)]$$

$$\dot{p}^*(E+\Delta) = I(\nu) [p(E) \cdot \sigma(E, \nu) - p^*(E+\Delta) \cdot \sigma(E, \nu)]$$

d.h., da keine Relaxationen zugelassen worden sind, gilt während der Pulsdauer:

$$(10) \quad p(E) + p^*(E+\Delta) = \text{const.} = q_0(E),$$

wobei  $q_0(E)$  wieder die Besetzungsdichte von  $S_0$  im Ruhezustand, also die Boltzmannverteilung vor Eintreffen des Laserpulses ist.

Daraus folgt:

$$(11) \quad \dot{p}(E) = I(\nu) [(q_0(E) - p(E)) \cdot \sigma(E, \nu) - p(E) \cdot \sigma(E, \nu)]$$

$$(12) \quad \frac{p(E)}{q_0(E)} \frac{dp(E)}{q_0(E) - 2p(E)} = \sigma(E, \nu) \cdot \int_0^\infty I dt \equiv \sigma(E, \nu) \cdot F.$$

F ist die zu einem Impuls gehörende Photonendichte und proportional zur Impulsenergiedichte W mit dem Faktor  $h\nu$ .

Die Integration ergibt dann:

$$(13) \quad q_0(E) - 2p(E) = -q_0(E) e^{-2\sigma(E, \nu) F}.$$

D.h., die Unterniveaus von  $S_0$  werden je nach der Größe von  $\sigma(E, \nu)$  und der Impulsenergie entvölkert. Die Pulsform hat dagegen keinen Einfluß.

Aus (8) folgt mit (10) und (13)

$$\begin{aligned} (14) \quad \frac{dI}{I dx} &= - \int_0^\infty p(E) \cdot \sigma(E, \nu) dE + \int_0^\infty (q_0(E) - p(E)) \sigma(E, \nu) dE - \\ &\quad - \int_0^\infty (q_0(E) - p(E)) \cdot \sigma^1(E+\Delta) dE \\ &= \int_0^\infty \sigma(E, \nu) \cdot q_0(E) \cdot e^{-2\sigma(E, \nu) F} dE \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_0^\infty (q_0(E) - q_0(E) \cdot e^{-2\sigma(E, \nu) F}) \cdot \sigma^1(E+\Delta) dE \end{aligned}$$

Diese Gleichung kann zeitlich integriert werden und ergibt dann:

$$\begin{aligned}
 (15) \quad \frac{dF}{dx} = & -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} q_0(E) \left(1 - e^{(-2\sigma(E, \nu) F)}\right) dE \\
 & - \frac{1}{2} F \int_0^{\infty} \sigma^1(E+\Delta, \nu) \cdot q_0(E) dE \\
 & + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{\sigma^1(E+\Delta, \nu)}{\sigma(E, \nu)} q_0(E) \left(1 - e^{(-2\sigma(E, \nu) F)}\right) dE
 \end{aligned}$$

Eine örtliche Integration dieser Gleichung ist zunächst nicht mehr möglich, da hier jedes Unterniveau von  $S_0$  nach Maßgabe von  $\sigma(E, \nu)$  ausbleicht und damit einen unterschiedlichen Beitrag zur Transmission liefert. Die Funktion  $\sigma(E, \nu)$  ist aber unbekannt, da aus dem Absorptionsspektrum nur die Größe  $\int_0^{\infty} q_0(E) \sigma(E, \nu) dE$  entnommen werden kann. Diese Schwierigkeit kann man allerdings eliminieren, wenn man nur das Großsignalverhalten, also  $F \gg \frac{1}{\sigma(E)}$  (für alle E) betrachtet, dann ergibt sich nämlich aus (15)

$$\begin{aligned}
 (16) \quad \frac{dF}{dx} = & -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} q_0(E) dE - \frac{1}{2} F \int_0^{\infty} \sigma^1(E+\Delta, \nu) \cdot q_0(E) dE \\
 & + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{\sigma^1(E+\Delta, \nu)}{\sigma(E, \nu)} q_0(E) dE
 \end{aligned}$$

Diese Gleichung kann nun auch örtlich integriert werden, und man erhält dann:

( $\nu \geq \nu_{e1}$ ):

$$\begin{aligned}
 (17a) \quad F_1 = & F_0 \exp\left(-\frac{1}{2} \int_0^{\infty} \sigma^1(E+\Delta) \cdot q_0(E) dE\right) \\
 & - \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2} \int_0^{\infty} \sigma^1(E+\Delta) \cdot q_0(E) dE\right)\right]}{\int_0^{\infty} q_0(E) dE - \int_0^{\infty} \frac{\sigma^1(E+\Delta)}{\sigma(E)} q_0(E) dE} \\
 & \cdot \int_0^{\infty} \sigma^1(E+\Delta) \cdot q_0(E) dE
 \end{aligned}$$

$F_0$  und  $F_1$  sind hier die Photonendichten vor und nach der absorbierenden Probe und  $l$  deren Schichtdicke. Diese Beziehung wurde für den Fall  $v \geq v_{el}$  hergeleitet. Man kann aber leicht sehen, daß man für den Fall  $v \leq v_{el}$  nur jeweils  $E$  und  $E+\Delta$  miteinander vertauschen muß:

$$(17b) \quad F_1 = F_0 \exp\left(-\frac{1}{2} \int_0^\infty \sigma^1(E) \cdot q_0(E+\Delta) dE\right) - \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2} \int_0^\infty \sigma^1(E) \cdot q_0(E+\Delta) dE\right)\right] \cdot \frac{\int_0^\infty q_0(E+\Delta) dE - \int_0^\infty \frac{\sigma^1(E)}{\sigma(E+\Delta)} q_0(E+\Delta) dE}{\int_0^\infty \sigma^1(E) \cdot q_0(E+\Delta) dE}$$

Für große  $F_0$  kann man nach diesem Modell den Zusammenhang zwischen  $F_1$  und  $F_0$  asymptotisch also mit einer Geraden

$$F_1 = A F_0 - B$$

beschreiben.

Vor einer weiteren Diskussion soll nun aber zunächst das andere Ratengleichungsmodell beschrieben werden.

### 6.1.2. Modell II: $\tau_F \gg \tau \gg t_R$ .....

In diesem Modell wird angenommen, daß wegen der schnellen Relaxation stimulierte Emission und Absorption ausschließlich von Gleichgewichtszuständen ausgehen. Die Absorption von  $S_1$  in  $S_2$  soll dabei wieder Kleinsignalverhalten zeigen und  $S_1$  nicht merklich entvölkern.

Diese Annahmen bedeuten, daß sich die Besetzungsdichten der Unterniveaus von  $S_1$  und  $S_0$  auch während des Laserpulses durch Boltzmannverteilungen  $q$  und  $q^*$  darstellen lassen. Wenn man sie normiert, dann gilt:

$$(18) \quad p^*(E^*) = q^*(E^*) \equiv n^* \rho(E^*)$$

$$p(E) = q(E) \equiv n \rho(E);$$

$$q_0(E) \equiv N \rho(E)$$

wobei 
$$\int_0^\infty \rho(E) dE \equiv \int_0^\infty \rho(E^*) dE^* \equiv 1$$

und  $n$  bzw.  $n^*$  die Anzahlldichte der Moleküle im Grund- bzw. ersten angeregten Singulettzustand und  $N$  wieder die Gesamtanzahlldichte ist.

Die in den Ratengleichungen auftretenden Größen

$$(19) \quad \begin{aligned} \int_0^\infty \sigma^a(E, \nu) p(E) dE &= n \int_0^\infty \sigma^a(E, \nu) \rho(E) dE \\ \int_0^\infty \sigma^e(E^*, \nu) p^*(E^*) dE^* &= n^* \int_0^\infty \sigma^e(E^*, \nu) \rho(E^*) dE^* \end{aligned}$$

ändern sich also jetzt nur noch proportional zu  $n$  bzw.  $n^*$ , während die Integrale für eine feste Lichtwellenlänge konstant bleiben.

Außerdem gilt für Kleinsignalabsorption und  $\nu \approx \nu_{el}$

$$(20) \quad \frac{dI}{I dx} = \alpha_0(\nu) = N \int_0^{\infty} \sigma^a(E, \nu) \rho(E) dE \equiv N \bar{\sigma}_a(\nu) ,$$

d.h.

$$(21) \quad \bar{\sigma}_a(\nu) = \int_0^{\infty} \sigma^a(E, \nu) \rho(E) dE$$

ist gerade der aus dem Absorptionsspektrum üblicherweise unter der Annahme, daß nur das tiefste Unterniveau des Grundzustandes besetzt ist, ermittelte Wirkungsquerschnitt für Absorption.

Analog ist

$$(22) \quad \bar{\sigma}_e(\nu) = \int_{\Delta}^{\infty} \rho(E^*) \sigma^e(E^*, \nu) dE^*$$

der durch geeignete Auftragung aus dem Fluoreszenzspektrum üblicherweise ermittelte Wirkungsquerschnitt für stimulierte Emission. Entsprechend wird auch  $\bar{\sigma}_1(\nu)$  definiert:

$$(23) \quad \bar{\sigma}_1(\nu) \equiv \int_0^{\infty} \rho(E^*) \sigma^1(E^*, \nu) dE^*$$

Für den Fall  $\nu \leq \nu_{el}$  muß man in (21) und (22) die

Integrationsgrenzen 0 und  $\Delta$  wieder miteinander vertauschen. Ansonsten bleiben die Beziehungen aber gleich. Aus (8), (9) und (10) ergeben sich dann im Modell II folgende Ratengleichungen, in denen der Index  $v$  bei  $\sigma(v)$  der Einfachheit halber weggelassen wurde, und die sowohl für  $v \geq v_{e1}$  als auch für  $v \leq v_{e1}$  gelten:

$$(24) \quad \dot{n} = -I\bar{\sigma}_a n + I\bar{\sigma}_e n^*$$

$$\dot{n}^* = I\bar{\sigma}_a n - I\bar{\sigma}_e n^*$$

$$(25) \quad \frac{dI}{I dx} = -I\bar{\sigma}_a n + I\bar{\sigma}_e n^* - I\bar{\sigma}_1 n^*$$

$$(26) \quad n + n^* = N$$

Diese Ratengleichungen sind im Prinzip ähnlich den von G. New [2,3] benutzten. Die wesentliche Modifikation besteht aber darin, daß hier auch der Einfluß von  $\bar{\sigma}_e$  und  $\bar{\sigma}_1$  berücksichtigt wird.

Aus (24) und (26) folgt:

$$(27) \quad \dot{n} = -I\bar{\sigma}_a n + I\bar{\sigma}_e (N - n)$$

$$(28) \quad n = \frac{\bar{\sigma}_a N e^{-(\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e) F} + \bar{\sigma}_e N}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e}$$

Dieses Ergebnis kann in (25) eingesetzt werden und ergibt dann:

$$(29) \quad \frac{dI}{N \, dx} = - \bar{\sigma}_a \left( 1 - \frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e} \right) \exp [ - (\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e) F ] - \frac{\bar{\sigma}_1 \bar{\sigma}_a}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e}$$

Man kann nun nach der Zeit integrieren und erhält:

$$(30) \quad \frac{dF}{N \, dx} = - \frac{\bar{\sigma}_a}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e} \left( 1 - \frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e} \right) \{ 1 - \exp [ - (\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e) F ] \} - \frac{\bar{\sigma}_1 \bar{\sigma}_a}{(\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e)^2} F$$

Im Gegensatz zur analogen Gleichung (15) des ersten Modells, kann diese Gleichung (30) auch örtlich integriert werden, da hier der unterschiedliche Einfluß der Unterniveaus auf die Transparenz eliminiert wurde. Diese Integration muß im allgemeinen allerdings numerisch durchgeführt werden, und eine geschlossene Lösung erhält man nur für den Fall  $\bar{\sigma}_1 = 0$ :

$$(31) \quad (\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e) F_1 = \ln \{ T_0 (e^{(\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e) F_0} - 1) + 1 \}$$

wobei  $T_0 = e^{-\bar{\sigma}_a N l}$ , also die Kleinsignaltransmission und  $F_0$  bzw.  $F_1$  die zur Impulsenergie proportionale Photondichten vor und nach der Probe sind.

Ähnlich wie im Modell I soll jedoch zunächst das Großsignaltransmissionsverhalten von (30) untersucht werden.

Für  $F \gg \frac{1}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e}$  gilt:

$$(32) \quad \frac{dF}{N \, dx} = - \frac{\bar{\sigma}_a}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e} \left( 1 - \frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e} \right) - \frac{\bar{\sigma}_1 \bar{\sigma}_a}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e} F$$

Nach dem Ort integriert ergibt das in Analogie zu (17)

$$(33) \quad F_1 = F_0 e^{-Nl \frac{\bar{\sigma}_a \cdot \bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e}} - (1 - e^{-Nl \frac{\bar{\sigma}_a \cdot \bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e}}) \left( \frac{1}{\bar{\sigma}_1} - \frac{1}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e} \right)$$

Man erhält also wie im Modell I eine Gerade

$$F_1 = C F_0 - D$$

als Beschreibung des asymptotischen Verhaltens für große  $F_0$ . Der Zusammenhang zwischen A und B ist allerdings erheblich anders als zwischen C und D. Beide Modelle machen damit für das Großsignaltransmissionsverhalten unterschiedliche Vorhersagen und erlauben damit eine experimentelle Entscheidung darüber, welches der beiden den Ausbleichvorgang besser beschreibt.

## 6.2. Vergleich und Diskussion der beiden Raten- gleichungsmodelle

Vor dem Vergleich mit den Experimenten soll noch der physikalische Unterschied zwischen den beiden Modellen etwas verdeutlicht werden, indem man den Fall  $\sigma_{(E)}^1 \equiv 0 \equiv \bar{\sigma}_1$  betrachtet; dann erhält man nämlich aus (17) und (33):

Modell I:

$$(34) \quad v \geq v_{e1}: F_1 = F_0 - \frac{N1}{2}; \quad v \leq v_{e1}: F_1 = F_0 - \frac{N1}{2} e^{-\Delta/kT}$$

(wenn  $\Delta \equiv |h\nu - h\nu_{e1}|$ ) und

Modell II:

$$(35) \quad \text{für alle } v: F_1 = F_0 - N1 \frac{\bar{\sigma}_a}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e}$$

Der Zusammenhang zwischen  $\bar{\sigma}_a$  und  $\bar{\sigma}_e$  kann quantitativ dargestellt werden, wenn man einer zusätzlichen Annahme von B.I. Stepanov [28] folgt, nach der im Modell II durch die Relaxation in den Gleichgewichtszustand die Wirkungsquerschnitte nicht verändert werden sollen. Die Relaxation soll also nur durch den Übergang der Besetzungsdichten  $p$  in Boltzmannverteilungen  $q$  beschrieben werden, während für die Wirkungsquerschnitte wie im Modell I (7) gelten soll.

$$(36) \quad \sigma^e(E^*, \nu) = \sigma^a(E, \nu) = \sigma(E, \nu)$$

Diese Annahme ermöglicht eine quantitative Deutung der experimentell auch für DODCI und CV beobachteten Spiegelsymmetrie von Absorptions- und Fluoreszenzspektren.

Nach der Definition von  $\bar{\sigma}_a$  und  $\bar{\sigma}$  erhält man dann nämlich:

$$(37) \text{ für } v \geq v_{el}: \frac{\frac{1}{\sigma} a}{\frac{1}{\sigma} e} = \frac{\int_0^{\infty} \rho(E+\Delta) \sigma(E, v) dE}{\int_0^{\infty} \rho(E) \sigma(E, v) dE} = e^{-\Delta/kT}$$

bzw.

$$\text{für } v \leq v_{el}: \frac{\frac{1}{\sigma} a}{\frac{1}{\sigma} e} = \frac{\int_0^{\infty} \rho(E) \sigma(E+\Delta, v) dE}{\int_0^{\infty} \rho(E+\Delta) \sigma(E+\Delta, v) dE} = e^{+\Delta/kT},$$

da in der Boltzmannverteilung

$$(38) \quad \rho(E+\Delta) = e^{-\Delta/kT} \rho(E) \text{ gilt.}$$

Mit (37) wird aus (34) und (35)

Modell I:

$$(39) \quad v \geq v_{el}: \quad F_1 = F_0 - \frac{N_1}{2}$$

$$v \leq v_{el}: \quad F_1 = F_0 - \frac{N_1}{2} e^{-\Delta/kT}$$

Modell II:

$$(40) \quad v \geq v_{el}: \quad F_1 = F_0 - N_1 \frac{1}{1+e^{-\Delta/kT}}$$

$$v \leq v_{el}: \quad F_1 = F_0 - N_1 \frac{e^{-\Delta/kT}}{1+e^{-\Delta/kT}}$$

wenn  $\Delta \equiv |h\nu - h\nu_{el}|$

Die Großsignaltransmission stellt sich also so dar,  
als ob ein fester Betrag der Lichtenergie zum Ausbleichen

benutzt würde, und der Rest des Pulses dann ungehindert durch den Absorber hindurchgehen könnte. Andererseits ist das Medium gerade dann völlig transparent, wenn Gleichbesetzung in allen korrespondierenden Unterniveaus von  $S_0$  und  $S_1$  herrscht (also  $p(E) = p^*(E^*)$ ), und die absorbierte Energie ist dann gleich der Pumpenergie, um diesen Zustand herzustellen. Damit ist

$$(41) \quad F_1 = F_0 - n_{\max}^*$$

und das Gleichungssystem (39,40) unmittelbar einsichtig.

Im Modell I, das eine Überlagerung untereinander unabhängiger 2-Niveausysteme beschreibt, wird gerade die Hälfte der aus energetischen Gründen an der Absorption teilnahmefähigen Molekülen gepumpt werden müssen, um die Transparenz herzustellen. Im Modell II sind es dagegen für  $\nu \geq \nu_{el}$  mehr als die Hälfte, da wegen der angenommenen Boltzmannverteilung auch die Zustände von  $E^* = 0$  bis  $E^* = \Delta$  im angeregten Zustand mit besetzt werden müssen. Für  $\nu \leq \nu_{el}$  muß man zwar weniger als die Hälfte der Moleküle pumpen, weil nur diejenigen für die im Grundzustand  $E > \Delta$  ist, auf  $S_0$  und  $S_1$  gleich verteilt werden sollen. Im Gegensatz zu Modell I rücken aber im Modell II wegen des thermischen Gleichgewichts bis zur Einstellung einer neuen Boltzmannverteilung Moleküle von  $E < \Delta$  in  $E > \Delta$  nach und müssen damit zusätzlich gleich verteilt werden.

Formal ergibt sich erwartungsgemäß in Übereinstimmung mit (40) im Modell II

$$v \geq v_{el} \quad q(E) \equiv q^*(E+\Delta)$$

$$q^*(E+\Delta) \equiv q^*(E) e^{-\Delta/kT}$$

$$\begin{aligned} n^* &\equiv \int_0^{\infty} q^*(E) dE = e^{+\Delta/kT} \int_0^{\infty} q^*(E+\Delta) dE \\ &= e^{+\Delta/kT} \int_0^{\infty} q(E) dE = e^{+\Delta/kT} n \end{aligned}$$

$$n + n^* \equiv N$$

$$(42) \quad n^* = \frac{N}{1+e^{-\Delta/kT}}$$

und ebenso für

$$v \leq v_{el} \quad q(E+\Delta) \equiv q^*(E)$$

$$(43) \quad n^* = \frac{N}{1+e^{+\Delta/kT}}$$

Das Modell I ergibt also bei gleicher Absorberkonzentration für  $\Delta = 0$  immer größere Transparenz als Modell II, weil weniger Pulsenergie zum Pumpen bis zur Gleichsetzung im Grund- und ersten angeregten Zustand erforderlich ist. Wie man im Folgenden sieht, gilt das genauso auch für  $\sigma_1 > 0$ , und der Unterschied zwischen den beiden Modellen wird am größten, wenn  $\bar{\sigma}_a$  oder  $\bar{\sigma}_e$  sehr klein sind. Das Modell I gibt also eine theoretische

Obergrenze der mit Ratengleichungsmodellen erreichbaren Transparenz an, da die zum Pumpen der "Gleichverteilung" benötigte Energie dem Lichtfeld unwiederbringlich verloren geht. Nur durch kohärente Effekte wie der "selbst-induzierten Transparenz" ist es möglich, noch steiler ansteigende Ausbleichkurven zu erzielen, weil hier die gespeicherte Energie dem Lichtfeld teilweise wieder zugeführt werden kann.

### 6.3. Vergleich mit den Experimenten

Für den allgemeinen Fall  $\sigma^1(E, \nu) > 0$  erwartet man also folgenden asymptotischen Verlauf der Großsignaltransmission:

Modell II: für alle  $\nu$ :

$$(33) \quad F_1 = F_0 \frac{1 - \frac{\bar{\sigma}_a \cdot \bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}} e^{-Nl \frac{\bar{\sigma}_a \cdot \bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}}}}{(1 - e^{-Nl \frac{\bar{\sigma}_a \cdot \bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e}}) \left( \frac{1}{\bar{\sigma}_1} - \frac{1}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e} \right)} \equiv CF_0 - D$$

Modell I:  $\nu \geq \nu_{e1}$ :

$$(17a) \quad F_1 = F_0 \exp\left(-\frac{1}{2} \int_0^\infty \sigma^1(E+\Delta) \cdot q_0(E) \, dE\right)$$

$$\frac{-\left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2} \int_0^\infty \sigma^1(E+\Delta) \cdot q_0(E) \, dE\right)\right]}{N - \frac{\int_0^\infty \frac{\sigma^1(E+\Delta)}{\sigma(E)} q_0(E) \, dE}{\int_0^\infty \sigma^1(E+\Delta) q_0(E) \, dE}}$$

Modell I:  $v \leq v_{el}$ :

$$(17b) \quad F_1 = F_0 \exp\left(-\frac{1}{2} \int_0^{\infty} \sigma^1(E) q_0(E+\Delta) dE\right) \\ - \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2} \int_0^{\infty} \sigma^1(E) q_0(E+\Delta) dE\right)\right] \\ \cdot \frac{Nl^{-\Delta/kT} - \int_0^{\infty} \frac{\sigma^1(E)}{\sigma(E+\Delta)} q_0(E+\Delta) dE}{\int_0^{\infty} \sigma^1(E) q_0(E+\Delta) dE} \equiv A F_0 - B.$$

Mit dem Parameter  $\ln T_0 = -N_0 \bar{\sigma}_a l$  erhält man dann folgende Zusammenhänge zwischen Steigung und Ordinatenabschnitt der Geraden.

Modell II:

$$(44) \quad D = (1 - C) \left( \frac{\ln T_0}{\ln C} - 1 \right) \frac{1}{(\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e)}$$

Modell I:  $v \geq v_{el}$ :

$$(45a) \quad B = (1 - A) \left( \frac{\ln T_0}{2 \ln A} - \delta \right) 1/\bar{\sigma}_a ;$$

und mit Hilfe der Annahme (36) und damit (37)  $v \leq v_{el}$ :

$$(45b) \quad B = (1 - A) \left( \frac{\ln T_0}{2 \ln A} - \delta' \right) 1/\bar{\sigma}_e .$$

Die Größen  $\delta = \frac{\sigma_a l}{2 \ln A} \int_0^{\infty} \frac{\sigma^1(E)}{\sigma(E+\Delta)} q_0(E+\Delta) dE$  bzw.

$\delta' = \frac{\bar{\sigma}_e l}{2 \ln A} \int_0^{\infty} \frac{\sigma^1(E+\Delta) q_0(E)}{\sigma(E)} dE$  sind unbekannt, währenddem

$\bar{\sigma}_a$  und  $\bar{\sigma}_e$  aus den Spektren ermittelt werden können.

Zum Vergleich mit dem Experiment wurden nun für alle Transmissionsmessungen in Abschnitt 5 die durchgelassene Pulsenergie pro Fläche  $W_1$  über der Eingangsenergie  $W_0$  aufgetragen (wobei  $W = h\nu \cdot F$  gilt). Einige Beispiele sind in Fig. 18a-c angegeben.

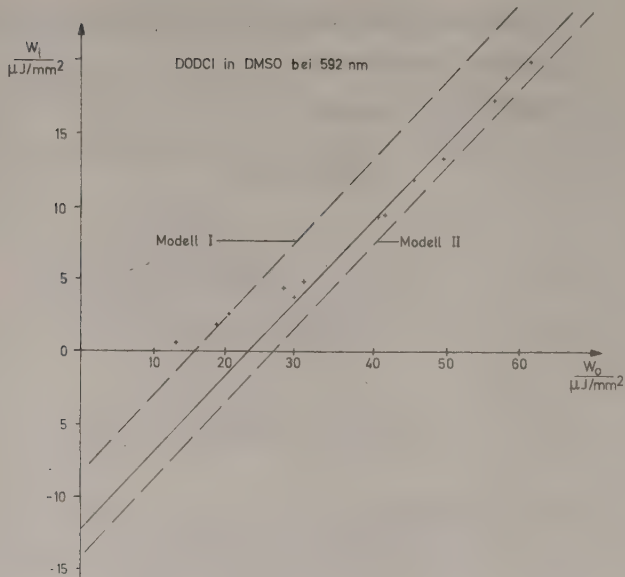


Fig. 18a Durchgelassene Energie  $W_1$  und Eingangsenergie  $W_0$   
(Erläuterung im Text)

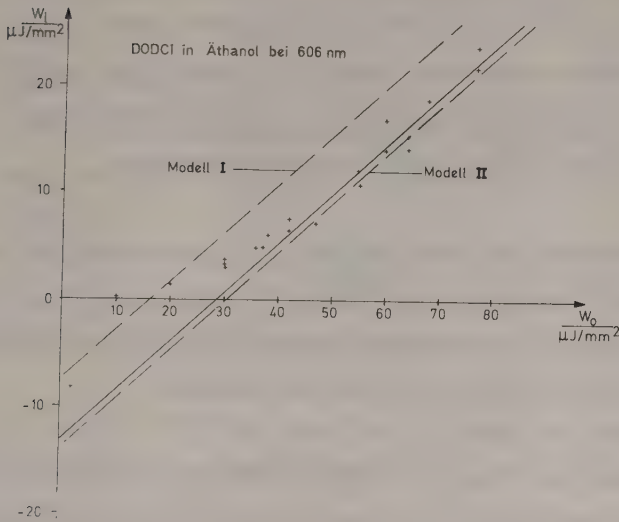
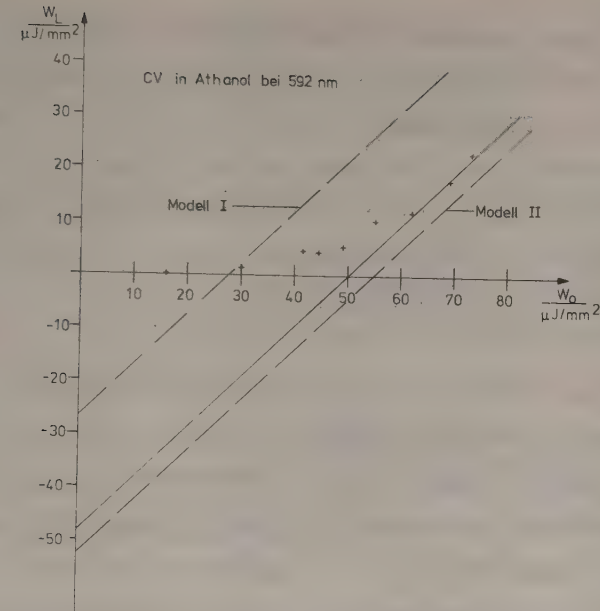


Fig. 18b,c Durchgelassene Energie  $W_1$  und Eingangsenergie  $W_0$   
(Erläuterung im Text)

Man sieht, daß das Großsignalverhalten tatsächlich gut durch Asymptoten  $F_1 = PF_0 - Q$  beschrieben werden kann. Die experimentell ermittelte Steigung  $P$  wurde nun statt  $A$  bzw.  $C$  in (44) und (45) eingesetzt und mit Hilfe von  $\bar{\sigma}_a$  und  $\bar{\sigma}_e$ , die nach den beiden Modellen erwarteten Ordinatenabschnitte  $D$  und  $B$ , unter der Annahme  $\delta \equiv \delta' \equiv 0$  berechnet.

In Fig. 18 sind also die experimentelle Ausgleichsgerade, sowie die Geraden mit gleicher Steigung, aber nach Modell I bzw. Modell II berechneten Achsabschnitten aufgetragen. Die Gerade für Modell I müßte dabei wegen der Vernachlässigung  $\delta = 0$  eigentlich noch höher liegen. Damit ist es zweifelsfrei, daß das Transmissionsverhalten der untersuchten Farbstofflösungen im Großsignalbereich durch Modell II beschrieben werden kann, wenn auch die Anpassung bei DODCI in DMSO nicht so gut wie in den beiden anderen Fällen ist.

Umgekehrt kann man dann aus der experimentellen Steigung  $P$  nach (33) den bisher für DODCI und CV nicht bekannten Wirkungsquerschnitt  $\bar{\sigma}_1(v)$  für die Absorption im ersten angeregten Zustand entnehmen.

$$(46) \quad \bar{\sigma}_1 = - \frac{\ln P}{\ln T_0} \cdot (\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e)$$

Außerdem wird mit dem experimentell ermittelten Achsenabschnitt  $Q$  nach (44) ein weiterer Parameter definiert,

der die Güte der Anpassung von Modell II und Experiment repräsentiert, nämlich

$$(47) \quad (\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e)_{\text{exp.}} \equiv \frac{1}{Q} \left( \frac{\ln T_O}{\ln P} - 1 \right) (1-P) = (\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e) \frac{D}{Q} .$$

Für das Modell II ist nun nicht nur das Großsignalverhalten sondern die ganze Transmissionskurve bekannt. Wenn man

$$\frac{1}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e} \equiv F_s \quad \text{und} \quad a \equiv \frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e} \quad \text{setzt,}$$

dann wird aus (30) nämlich:

$$(48) \quad \frac{1}{dx} \frac{d(F/F_s)}{dx} = - \ln T_O (1-a) \left[ 1 - \exp(-F/F_s) \right] - (F/F_s) a \ln T_O$$

Diese Gleichung wurde für verschiedene  $a$ ,  $T_O$  und normierte Eingangsenergiedichten  $F_O/F_s$  numerisch integriert und Beispiele für die ermittelte Transmission

$$T = \frac{F_1/F_s}{F_O/F_s}$$

in Fig. 19 aufgetragen.

Man sieht, daß es sinnvoll ist,  $F_s$  als Sättigungsphotonendichte zu definieren, weil erst bei ihrem Überschreiten ein starkes Ausbleichen der Transmission beginnt. Der Gültigkeitsbereich der durch (33) gegebenen Großsignalnäherung wird in dieser Abbildung durch die unterbrochenen Linien angedeutet.

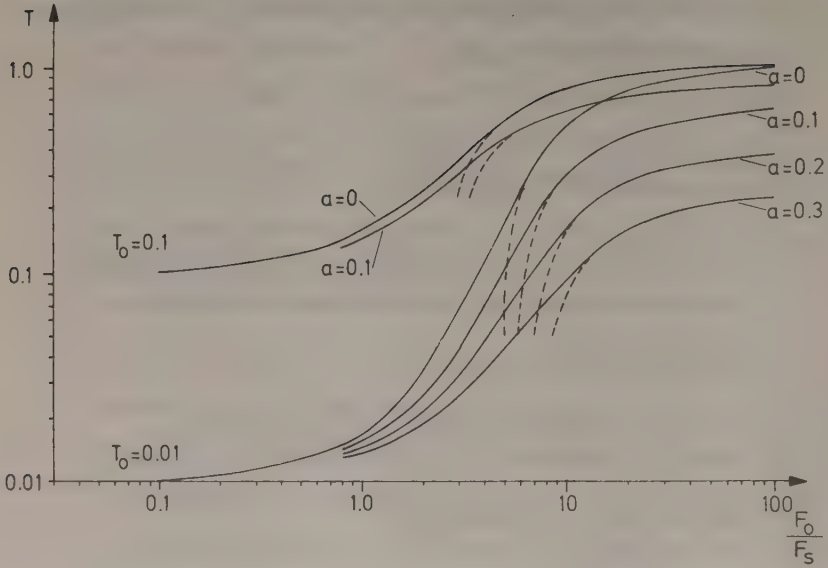


Fig. 19 Transmissionsverlauf nach Modell II

Zur Anpassung an das Experiment wurden nun die durch das Großsignalverhalten nach (46) und (47) gewonnenen Parameter  $\bar{\sigma}_1$  und  $(\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e)_{\text{exp}}$  herangezogen. Die damit und durch (48) erhaltenen theoretischen Kurven sind in den Abbildungen 14, 15 und 16 wiedergegeben und zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Transmissionsverläufen.

Das Verhältnis des Anpassungsparameters  $(\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e)_{\text{exp}} = \frac{1}{F_S}$  zu den aus den Spektren ermittelten Wirkungsquerschnitten  $(\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e)$  sowie die hier ermittelten Wirkungsquerschnitte  $\sigma_1$  für Absorption im angeregten Zustand zeigt Fig. 20.

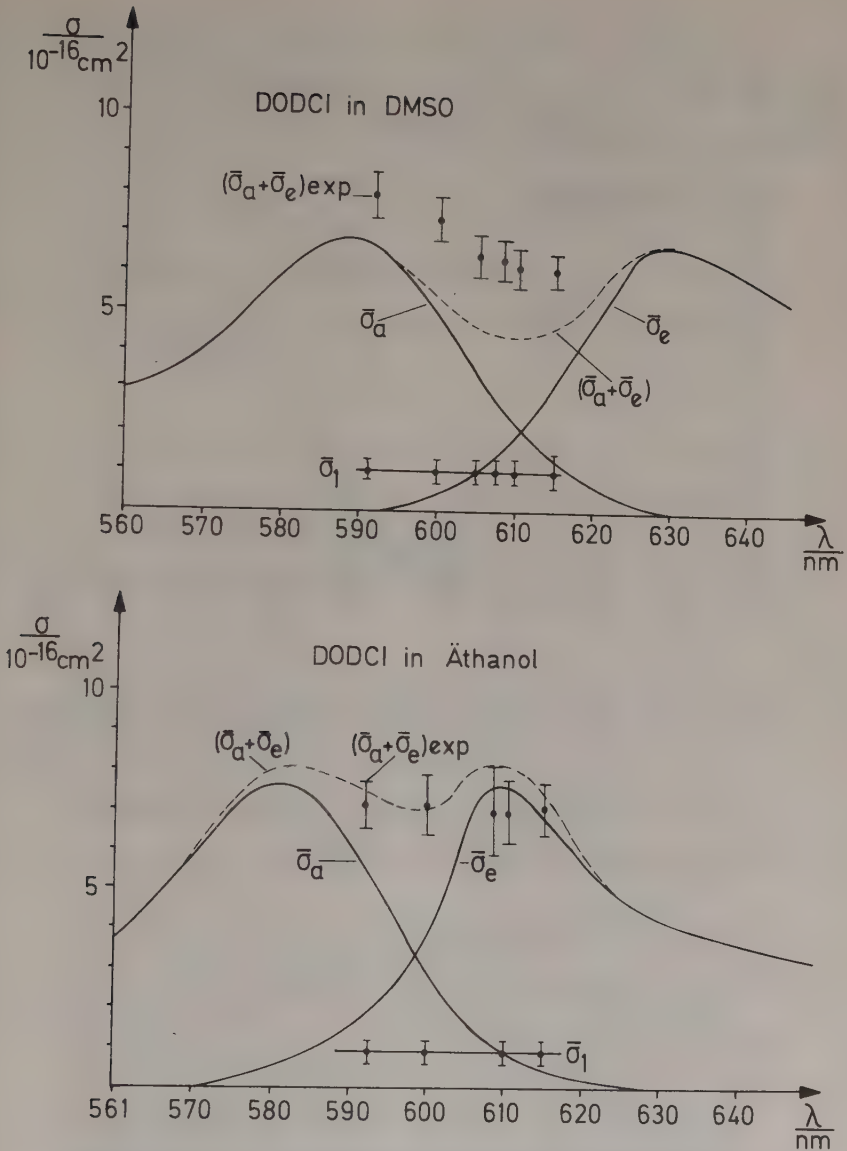


Fig. 20a,b Vergleich des Anpassungsparameters  $(\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e)_{\text{exp}}$  mit den aus den Spektren entnommenen Wirkungsquerschnitten  $\bar{\sigma}_a$  und  $\bar{\sigma}_e$  und experimenteller Wirkungsquerschnitt  $\bar{\sigma}_1$  für die Absorption im ersten angeregten Zustand.

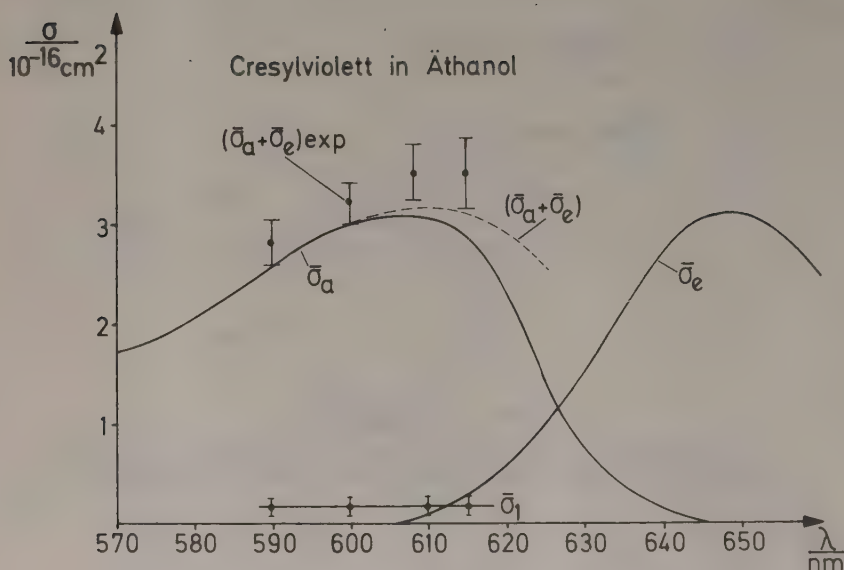


Fig. 20c Vergleich des Anpassungsparameters  $(\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e)_{\text{exp}}$  mit den aus den Spektren entnommenen Wirkungsquerschnitten  $\bar{\sigma}_a$  und  $\bar{\sigma}_e$  und experimenteller Wirkungsquerschnitt  $\bar{\sigma}_1$  für die Absorption im ersten angeregten Zustand.

Die Übereinstimmung von  $\frac{1}{F_s}$  mit  $(\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e)$  ist bei DODCI und CV in Äthanol recht gut, besonders wenn man berücksichtigt, daß die Messung der sehr kleinen absoluten Impulsenergie mit dem Kalorimeter ein Anlaß zu Abweichungen sein könnte. Andererseits würden auch Verunreinigungen in den Farbstoffen zu fehlerhaften Einwaagen führen und damit zu kleine aus den Spektren ermittelte Wirkungsquerschnitte vortäuschen.

Die absoluten Abweichungen bei DODCI in DMSO sind dagegen etwas größer und können vermutlich durch die größere Viskosität des Lösungsmittels erklärt werden, die zu einer längeren Relaxationszeit zum Gleichgewichtszustand beiträgt und damit Modell II nur noch näherungsweise rechtfertigt, trotzdem die Form der Transmissionskurven durch dieses Modell auch hier gut wiedergegeben wird.

Der gemessene Wirkungsquerschnitt  $\bar{\sigma}_1$  für die Absorption im angeregten Zustand ist im untersuchten Spektralbereich innerhalb der Meßgenauigkeit jeweils konstant und ergibt sich zu

$$\bar{\sigma}_1 = 0,9 \pm 0,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2; \quad \bar{\sigma}_1 = 1 \pm 0,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2; \quad \bar{\sigma}_1 = 1,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$$

DODCI in Äthanol                  DODCI in DMSO                  CV in Äthanol

Es zeigt sich also, daß man das Ausbleichen der Absorberfarbstoffe DODCI und CV durch Impulse von 4-6ps Halbwertsbreite sehr gut mit einem einfachen Raten-gleichungsmodell deuten kann. Gegenüber der Theorie von New [2,3] und Haus [4,5] muß man dabei aber die stimulierte Emission und die Absorption im angeregten Zustand mit berücksichtigen, um die gemessenen Energietransmissionskurven quantitativ richtig beschreiben zu können. Diese beiden Effekte scheinen im Gegensatz zu dem von Leupold und König [19] vorgeschlagenen Modell überwiegend vom relaxierten Gleichgewichts-

zustand in  $S_1$  auszugehen\*, und die stimulierte Emission findet deshalb mit dem aus Fluoreszenzspektren üblicherweise ermittelten Wirkungsquerschnitt  $\bar{\sigma}_e$  statt. Dadurch, daß sich die Sättigungsenergiedichte dann als  $W_s = (\frac{h\nu}{\bar{\sigma}_a + \bar{\sigma}_e})$  herausstellt, ergibt sich neben der von Bradley<sup>a</sup> et al. [21] gefundenen Photoisomerenbildung mit langwellig verschobenem Absorptionsspektrum noch ein weiterer Grund für die gute "Ausbleichbarkeit" von DODCI auch im langwelligen Bereich.

Andererseits bedeuten die schnellen Relaxationen in den Gleichgewichtszustand, daß nicht nur die Phasenrelaxationszeit  $T_2$  sondern auch die Energierelaxationszeit  $T_1$  sehr klein sind und damit kohärente Effekte zumindest für die Pulsdauern von 4 - 6 ps trotz der hohen Feldstärken keinen starken Einfluß auf die Transparenz haben können. Abgesehen davon ist es auch infolge der hochgradigen Entartung der Unterniveaus bei Farbstoffen wahrscheinlich nicht sehr realistisch, den Absorber als Zweiniveausystem wie in [6,7] zu beschreiben, auch wenn die vollen Bloch-Maxwell-Lasergleichungen angewendet werden.

---

\* Nach Abschluß dieser Arbeit wurde diese Annahme auch durch die von Ippen und Shank (Opt. Commun. 18, 1 (1976) 27) gemessene Relaxationszeit  $t_R$  von 0,2 ps bei CV bestätigt.

## 7. Zusammenfassung

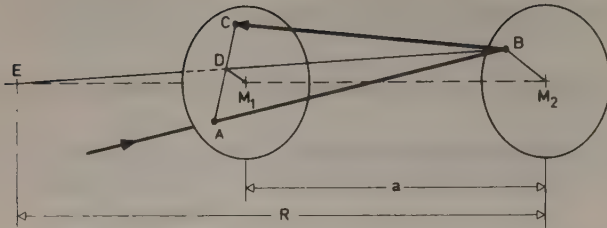
Mit Hilfe eines blitzlampengepumpten Farbstofflasers und eines  $N_2$ -Laser-gepumpten Verstärkers wurden einzelne "mode-locking" Pulse von 4 - 6 ps Halbwertsbreite, 1 - 2 nm Bandbreite und bis zu  $150 \mu J/mm^2$  Energiedichte erzeugt. Die Wellenlänge wurde von 590 nm bis 615 nm durchgestimmt und damit die Energietransmission der üblicherweise für Farbstofflaser verwendeten Schalterfarbstoffe DODCI und CV gemessen. Die Transmissionskurven konnten quantitativ durch ein Ratengleichungsmodell beschrieben werden, das im Gegensatz zu den in der Literatur bereits vorhandenen auch Absorption im angeregten Zustand und stimulierte Emission mit einbezieht und annimmt, daß sich nach der Absorption die Relaxation in den thermischen Gleichgewichtszustand sehr schnell gegenüber der Pulsdauer vollzieht. Die Sättigungsenergie ergibt sich dann als  $W_s(\nu) = \frac{h\nu}{(\bar{\sigma}_a(\nu) + \bar{\sigma}_e(\nu))}$ , wobei  $\bar{\sigma}_a$  und  $\bar{\sigma}_e$  die aus dem Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ermittelten Wirkungsquerschnitte für Absorption und stimulierte Emission sind. Damit ist neben der Bildung von Photoisomeren mit langwellig verschobener Absorption noch ein weiterer Grund für die gute Ausbleichbarkeit von DODCI auch im langwelligen Bereich seines Absorptionsspektrums bekannt. Außerdem konnten mit den Messungen die Wirkungsquerschnitte für die Absorption im angeregten Zustand ermittelt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] P.W. Smith, M.A. Duguay und E.P. Ippen: Mode-locking of lasers, Progress in Quantum Electronics, Vol. 3, Part 2 (Pergamon Press 1974)
- [2] G.H.C. New: Opt. Comm. 6, 2 (1972) 188.
- [3] G.H.C. New: IEEE J. Quantum Electron. QE-10, 2 (1974) 115.
- [4] H.A. Haus: IEEE J. Quantum Electron. QE-11, 9 (1975) 736.
- [5] H.A. Haus et al.: Opt. Comm. 15, 1 (1975) 29.
- [6] T.K. Lim, B.K. Garside: Opt. Comm. 12, 1 (1974) 8.
- [7] B.K. Garside, T.K. Lim: Opt. Comm. 12, 3 (1974) 240.
- [8] M. Hercher, W. Chu, D.L. Stockman: IEEE J. Quant. Electron. QE-4, 11, (1968) 954.
- [9] D. Ricard, W.H. Lowdermilk, J. Ducuing: Chem. Phys. Letters 16, 3 (1972) 617.
- [10] C. Lin, A. Dienes: Opt. Comm. 9, 1 (1973) 21.
- [11] G. Mourou, M.M. Malley: Chem. Phys. Letters 32, 3 (1975) 476.
- [12] M.R. Topp, P.M. Rentzepis, R.P. Jones: Chem Phys. Letters 9, 1 (1971) 1.
- [13] G.E. Busch, P.M. Rentzepis: Chem. Phys. Letters 33, 3 (1975) 417.
- [14] D. Magde, M. Windsor: Chem. Phys. Letters 27, 1 (1974) 31

- [15] A. Müller, H. Tashiro, J. Schulz-Hennig:  
Proceedings of the IXth International Conference  
on Quantum Electronics 1976.
- [16] J. Shah, R.F. Leheny: Appl. Phys. Letters, 24, 11  
(1974) 562.
- [17] H. Schüller, H. Puell: Opt. Comm. 3, 5 (1971) 352.
- [18] D. Leupold, R. König: Opt. Comm. 11, 1,  
(1974) 78.
- [19] S. Mory, D. Leupold, R. König: Sov. J. Qu. Electron.  
5, 4 (1975) 475.
- [20] G. Girard, M. Michon: IEEE J. Quantum Electron.  
QE-9, 10 (1973) 979.
- [21] E.G. Arthus, D.J. Bradley, A.G. Roddie: Opt. Comm. 8,  
2 (1973) 118.
- [22] K. Schildbach, D. Basting: Rev. Sci. Instrum. 48, 8  
(1974) 1015.
- [23] R.S. Adrain, E.G. Arthus, D.J. Bradley et al.: Opt.  
Comm. 12, 2 (1974) 140.
- [24] P. Flamant, Y.H. Meyer: Opt. Comm. 7, 2 (1973) 146.
- [25] U. Ganiel, A. Hardy, G. Neumann: IEEE J. Quant.  
Electron. QE-11, 11 (1975) 881.
- [26] A.J. Schmidt: Opt. Comm. 14, 3 (1975) 287.
- [27] A. Lauberau, A. Seilmeier, W. Kaiser: Chem. Phys.  
Letters 36, 2 (1975) 233.
- [28] B.I. Stepanov: Sov. Phys. Doklady 2 (1959) 81.

Anhang



Zur Lage der Blendenöffnungen kann man folgende geometrische Überlegungen verwenden.

gegeben: Krümmungsradius  $R$  der beiden Hohlspiegel und ihr Abstand  $a$ ,  
Durchstoßpunkt  $A$  durch den ersten Spiegel und Auftreffpunkt  $E$  auf dem zweiten Spiegel.

gesucht: Auftreffpunkt  $C$  des reflektierten Strahles auf dem ersten Spiegel.

Das Einfallslot auf dem zweiten Spiegel im Punkt  $B$  wird durch den Krümmungsradius  $EB$  gegeben; dessen Durchtrittspunkt  $D$  durch den ersten Spiegel ist wegen der ähnlichen Dreiecke  $M_1ED$  bzw.  $M_2EB$  bekannt. Der reflektierte Strahl liegt in der Ebene von einfallendem Strahl  $AB$  und Einfallslot  $DB$ . Sein Auftreffpunkt  $C$  liegt damit auf der Geraden  $AD$  und der Abstand  $CD$  ist gleich dem Abstand  $AD$ . Analog können auch alle weiteren Auftreffpunkte ermittelt werden.

Herrn Professor Dr. F. P. Schäfer danke ich herzlich für die Anregung und Betreuung dieser Arbeit und für viele wertvolle Hinweise und klärende Diskussionen.

## Lebenslauf

Geburt: 25.02.43 in Lienz/Osttirol  
Eltern: Dr. med. Fritz Schildbach und  
Ehefrau Ingeborg, geb. Assam  
Schulzeit: 1949 - 1962 Grundschule und Realgymnasium  
1962 Abitur  
Praktikum: April - Sept. 1962 Maschinenbaugrundpraktikum  
Studienzeit: WS 62/63 - SS 63 2 Semester Maschinenbau-  
studium, TH Darmstadt;  
WS 63/64 - WS 69/70 Physikstudium an der TH  
Darmstadt;  
Diplomarbeit am Deutschen  
Kunststoffinstitut in  
Darmstadt  
Examina: 02.06.65 Diplom-Vorprüfung in Physik  
13.02.70 Diplom-Hauptprüfung in Physik  
Wiss. Mai 70 - Mai 72 wiss. Mitarbeiter im Grund-  
lagenlabor der Ernst Leitz  
Tätigkeit: GmbH, Wetzlar;  
Juni 72 - Juli 76 Stipendiat am Max-Planck-  
Institut für Biophysikalische  
Chemie in Göttingen in der Ab-  
teilung Laserphysik  
Seit August 1976 wiss. Angestellter am Physi-  
kalischen Institut II der Universität Düsseldorf.

Seit November 1973 bin ich mit Anke Schildbach, geb. Stamp,  
verheiratet.

Meine akademischen Lehrer in Darmstadt und Marburg waren  
unter anderen die Herren Professoren:

Brix, Elschner, Fick, Ha. Fischer, Gärtner, Hellwege,  
Johnsen, F. P. Schäfer, Scherzer, Schmieden, Waidelich,  
Wölfel.



